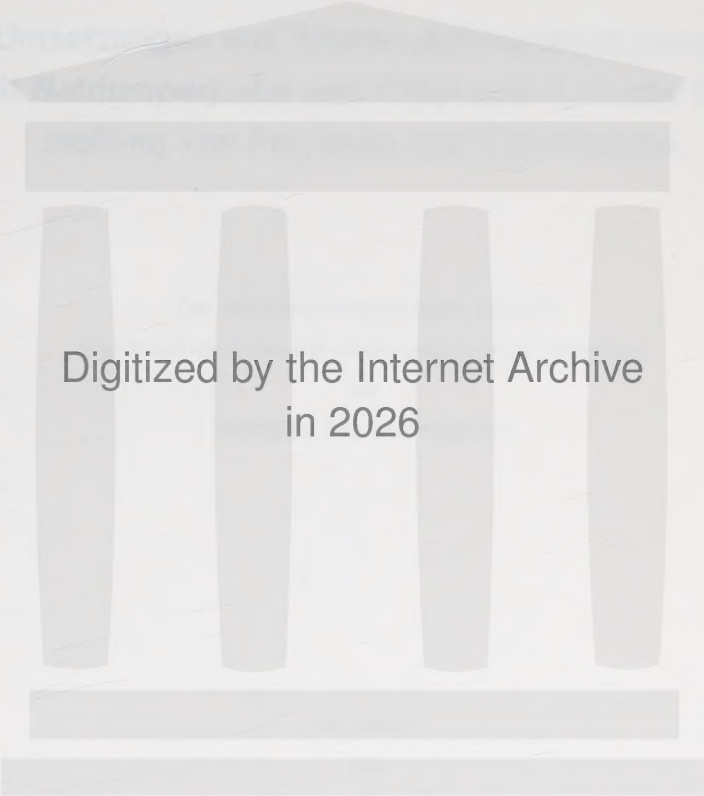


**Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen
mit Natriumperjodat und Chloramin T, sowie Dar-
stellung von Polyenen und Carotinoiden**

von
Rötger Armsen
aus
Schroda/Wrthg.

1970 № 152



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Umsetzungen von Triphenylphosphinalkylenen mit Natriumperjodat und Chloramin T, sowie Dar- stellung von Polyenen und Carotinoiden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Rötger Armsen

aus

Schroda/Wrthg.

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 20.2.1970

Dekan: Universitätsprofessor Dr. F. Tichy

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta

Meinen lieben Eltern gewidmet

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Hans-Jürgen Bestmann,
möchte ich an dieser Stelle für die vielseitige
Förderung und sein stetes Interesse an der
Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichen
Dank aussprechen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von
November 1967 bis Oktober 1969 im Institut für
Organische Chemie II der Universität Erlangen-
Nürnberg.

A.	Allgemeiner Teil	1
1.	Allgemeines zur Chemie der Phosphinalkylene	1
1.1.	Darstellung der Triphenylphosphinalkylene	1
1.2.	Darstellung der Phosphoniumsalze	2
1.3.	Reaktivität von Triphenylphosphinalkylenen	2
2.	Wichtige Reaktionen der Triphenylphosphinalkylene	3
2.1.	Die Wittigreaktion	3
2.1.1.	Stereochemie der Wittigreaktion	5
2.2.	Die Umylidierung	7
2.3.	Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Triphenylphosphinalkylene	8
2.3.1.	Autoxydation	8
2.3.2.	Persäureoxydation	10
2.3.3.	Ozonspaltung	12
2.3.4.	Oxydation mit Kaliumpermanganat	12
B.	Oxydation von Triphenylphosphinalkylenen mit NaJO_4	13
3.	Oxydation stabiler Phosphinalkylene mit NaJO_4	13
3.1.	Darstellung von α, β -Dicarbonylverbindungen	13
3.2.	Reaktionsmechanismus	16
4.	Oxydation instabiler Phosphinalkylene mit NaJO_4	17

4.1.	Darstellung von Olefinen	17
4.2.	Darstellung von Ketonen	21
4.3.	Reaktives Verhalten der Triphenylphosphinalkylene zu Perjodat	22
C.	Reaktionen von Triphenylphosphoniumsalzen mit Chloramin T	25
5.1.	Umsetzung von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid mit Chloramin T	25
5.2.	Umsetzung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Chloramin T	29
5.3.	Umsetzung von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Chloramin T	31
5.3.1.	Reaktion in Alkohol	31
5.3.2.	Reaktion in verd. HCl	31
5.4.	Umsetzung von Phosphoniumsalzen stabiler Ylide mit Chloramin T	32
D.	Darstellung von Polyenen und Carotinoiden	35
6.1.	Definition von Carotinoiden	35
6.2.	Wahl der Ausgangsverbindungen	35
6.3.	Wittigreaktionen mit 4-Methyl-6-[2'-formylpropen-1'-yl]-pyron-(2) als Aldehydkomponente	36
6.3.1.	Umsetzung mit Benzyliden-triphenylphosphoran	36
6.3.2.	Umsetzung mit 2.3.6.-Trimethylbenzyliden-triphenylphosphoran	40
6.3.3.	Umsetzung mit Geranyliden-triphenylphosphoran	41
6.3.4.	Umsetzung mit Methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran	42

6.4.	Darstellung von 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yl-triphenyl-phosphoniumbromid	43
6.5.	Wittigreaktionen mit 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yliden-triphenylphosphoran	44
6.5.1.	Umsetzung mit Benzaldehyd	44
6.5.2.	Umsetzung mit 4-Methyl-6-[2'-formyl-pyron-1'-yl]-pyron-(2)	44
6.6.	Öffnen des Pyronrings mit Natriumalkoholat	46
6.7.	Öffnen des Pyronrings mit LiAlH_4	47
6.7.1.	Cis-trans-Isomerisierung bei der Reduktion	51
6.8.	Darstellung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumsalzes	54
6.9.	Umsetzung von 4,5-Dehydrogeranylidene-triphenylphosphoran mit Benzaldehyd	55
6.10.	Oxydation von 1-Phenyl-4,8-methylnonatetraen-(1.3.5.7) mit SeO_2	56
6.11	Umsetzung von 2,5-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-al mit Benzyliden-triphenylphosphoran	56
6.12.	Darstellung von 1.10.-Phenyl-4,8-methyldecapentaen-(1.3.5.7.9) auf unabhängigem Weg	57
6.12.1.	Reduktion von 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methyl-butadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) mit LiAlH_4	58
6.12.2.	Darstellung des 3.7-Methyl-9-phenylnonatetraen-(2.4.6.8)-yl-triphenylphosphoniumchlorids	59
6.12.3.	Umsetzung von 3.7-Methyl-9-phenylnonatetraen-(2.4.6.8)-yliden-triphenylphosphoran mit Benzaldehyd	59

6.13.	Oxydation von 4,5-Dehydrogeranyliden-triphenylphosphoran mit NaJO_4	60
6.12.1.	Darstellung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumperjodats	60
6.13.2.	Umsetzung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumperjodats mit Natriumamid	60
6.14.	Darstellung von Lycopin	63
6.14.1.	Darstellung von Vitamin A_2'	63
6.14.2.	Darstellung des Phosphoniumperjodatsalzes aus Vitamin A_2'	64
6.14.3.	Umsetzung des Vitamin A_2' -phosphoniumperjodats mit NaNH_2	64
E.	Experimenteller Teil	67
F.	Zusammenfassung	94

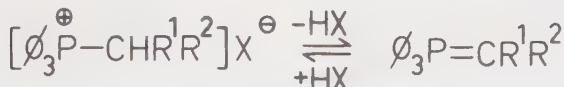
A. Allgemeiner Teil

1. Allgemeines zur Chemie der Phosphinalkylene

Triphenylphosphinalkylene, die bereits vor 40 Jahren von H.Staudinger (1) entdeckt wurden, erwiesen sich in neuerer Zeit als sehr gute Reagenzien bei der Durchführung von organischen Synthesen. Nicht nur durch die von Wittig (2) und seinen Mitarbeitern entdeckte Carbonyl-olefinierung, sondern auch durch die vielen anderen, in den letzten Jahren gefundenen Reaktionen von Triphenylphosphinalkylene mit polaren Verbindungen, konnten in präparativer Hinsicht Fortschritte erzielt werden.

1.1. Darstellung der Triphenylphosphinalkylene

Es gibt sehr viele Arten, Triphenylphosphinalkylene darzustellen (1,3,4,5,6,7). Die wichtigste Methode jedoch ist die Einwirkung von einem Äquivalent einer Base auf Triphenylphosphoniumsalze.



In dieser umkehrbaren Reaktion ist die Acidität des α -ständigen H-Atoms entscheidend dafür, welche Base-Lösungsmittelkombination zur Anwendung kommt.

-
- (1) H.Staudinger u. J.Meyer, *Helv.chim.Acta* 2, 635 (1919).
 - (2) *Angew.Chem.* 68, 505 (1956).
 - (3) G.Wittig u. M.Schlosser, *Tetrahedron* 18, 1023 (1962).
 - (4) G.Wittig u. M.Schlosser, *Angew.Chem.* 72, 324 (1960).
 - (5) R.Rabinowitz u. R.Marson, *J.Amer.chem.Soc.* 84, 1312 (1962).
 - (6) R.Oda, T.Kawabata u. S.Tanimoto, *Tetrahedron Letters* 1964.
 - (7) H.J.Bestmann u. H.Hartung, *Angew.Chem.* 77, 1011 (1965).

Die gebräuchlichsten Kombinationen sind:

Natriumamid in flüssigem Ammoniak;

Natriumdimethylsulfinat in Dimethylsulfoxid;

Butyl- oder Phenyllithium in Benzol oder Tetrahydrofuran;

Natrium- oder Lithiumalkoholate in Alkohol;

Natriumhydroxid in Wasser (nur für resonanzstabilisierte Ylide).

1.2. Darstellung der Phosphoniumsalze

Die zu der Triphenylphosphinalkyendarstellung erforderlichen Phosphoniumsalze werden in den meisten Fällen durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Alkylhalogeniden gewonnen.



Von den vielen anderen Methoden (8,9,10,11,12) sei nur noch die Umsetzung von Triphenylphosphoniumhalogeniden mit Alkoholen angeführt (8).



1.3. Reaktivität von Triphenylphosphinalkylenen

Im Triphenylphosphinalkylen besteht Resonanz zwischen Ylen und Ylidform.



(8) H.Pommer, Angew.Chem. 72, 811 (1960).

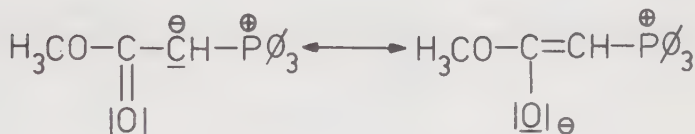
(9) H.Hoffmann, Chem.Ber. 94, 1331 (1961).

(10) H.Hellmann u. O.Schumacher, Liebigs Ann. 640, 79 (1961).

(11) H.Hoffmann u. H.Förster, Tetrahedron Letters 983, (1964).

(12) G.Wittig u. H.Rieber, Liebigs Ann. 562, 177 (1949).

Die Reaktivität eines Triphenylphosphinalkylens hängt von den Liganden R^1 und R^2 ab. Wenn durch R^1 und R^2 das freie Elektronenpaar delokalisiert werden kann, nimmt der nucleophile Charakter ab und die Stabilität zu. Das Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen ist z.B. ein reaktionsträges, gegen kaltes Wasser stabiles Phosphinalkylen, da durch die Carbonylgruppe Delokalisationsmöglichkeit gegeben ist.

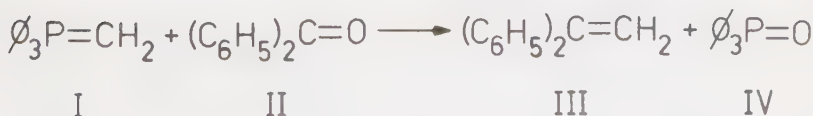


Triphenylphosphinmethylen ($R^1=R^2=\text{H}$) dagegen, dessen H-Atome keine Stabilisierungsmöglichkeit bieten, ist ein sehr reaktives, instabiles Phosphinalkylen, das von kaltem Wasser zersetzt wird.

2. Wichtige Reaktionen der Triphenylphosphinalkylene

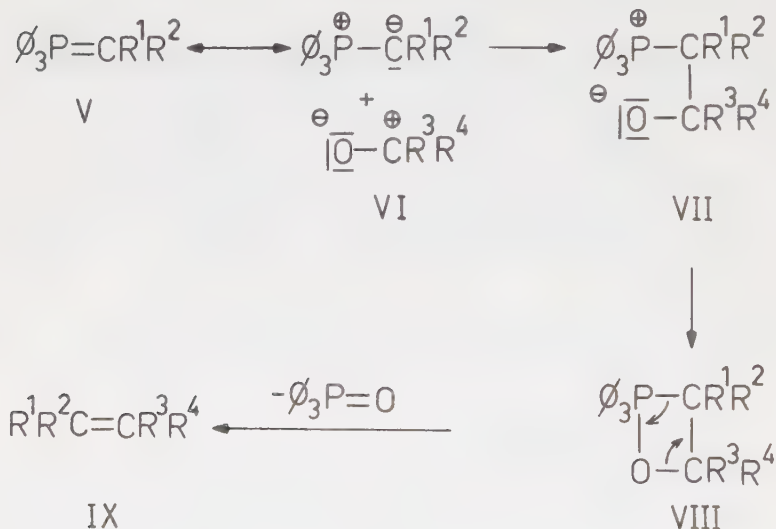
2.1. Die Wittigreaktion

Große präparative Bedeutung erlangten die Triphenylphosphinalkylene erstmals in der Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen bei der nach ihrem Entdecker genannten Wittig-Reaktion (13). Bringt man z.B. Triphenylphosphinmethylen I mit Benzophenon II zur Reaktion, so erhält man 1,1-Diphenyläthylen III und Triphenylphosphinoxid IV:



(13) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954).

Die große Reaktionsfähigkeit der Phosphinalkylene ist in der Ylidform zu suchen. Diese läßt einen elektrophilen Angriff auf das Kohlenstoffatom der CP-Doppelbindung zu. Verallgemeinert man obige Reaktion so kommt man zu folgendem Mechanismus:

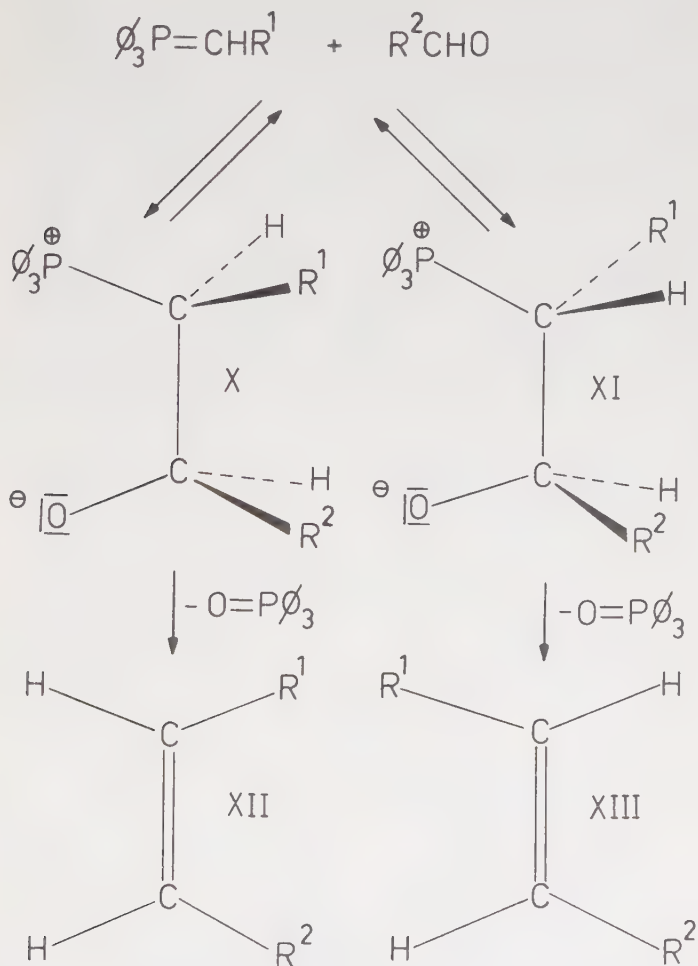


Das Triphenylphosphinalkylen V vereinigt sich in seiner Ylidform mit der polaren Carbonylgruppe von VI zum Betain VII. Dieses Betain bildet über den cyclischen Zwischenzustand VIII durch Elektronenverschiebung das Olefin IX und Triphenylphosphinoxid.

Der Vorteil der Wittig-Reaktion gegenüber anderen Methoden zur Darstellung von Olefinen beruht darauf, daß es nach diesem Verfahren möglich ist die Doppelbindung in eine genau festgelegte Stellung einzuführen.

2.1.1. Stereochemie der Wittigreaktion

Bei der Wittigolefinierung können cis-trans-Isomere entstehen, was man aus folgendem Schema ansehen kann:



Das Phosphinalkylen und die Carbonylverbindung ergeben zwei diastereomere Betaine X und XI, die zu cis-XII und trans-Olefinen XIII führen.

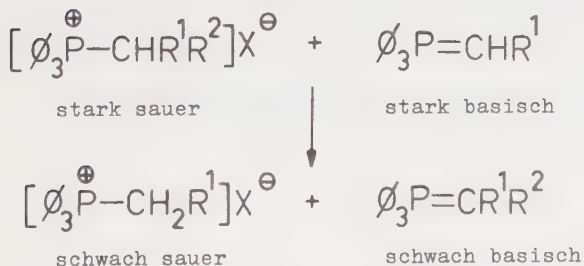
Die als zwitterionische Zwischenstufen auftretenden Betaine stehen mit ihren Komponenten Phosphinalkylen und Carbonylverbindung im Gleichgewicht (14,15). Da es gelungen ist Betain-Zwischenstufen abzufangen und als Hydrobromide zu isolieren (16,17) muß angenommen werden, daß im Normalfall die Umwandlung des Betains zu Phosphinoxid und Olefin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Elektronen-spendende Substituenten am Kohlenstoff der CP-Doppelbindung begünstigen dabei die Betainbildung, hemmen aber den weiteren Zerfall zu Phosphinoxid und Olefin. Reaktionen dieser Art werden über das sterisch günstigere Betain verlaufen. Da sich in der threo-Form XI die Reste R^1 und R^2 weniger beeinflussen, wird man bei wenig aktiven Betainen immer trans-Olefine erhalten. In den meisten Fällen erfolgt aber die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid zu rasch, als daß sich das Gleichgewicht zwischen den diastereomeren Betainformen einstellen könnte und man erhält ein Gemisch von cis-trans-Isomeren. Die Einstellung des Gleichgewichts und damit die Ausbeute an trans-Olefin kann durch Verwendung Protonen-aktiver Lösungsmittel und durch Zusatz von Lithiumsalzen gefördert werden (18).

Wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, können cis-Olefine leicht durch Kochen in Eisessig mit HBr, durch eine Spur Jod oder durch einfaches Erhitzen in Petroläther (19) in trans-Olefine übergeführt werden.

-
- (14) A.J.Speziale u.E.Bissing, J.Amer.chem.Soc. 85, 1888(1963).
(15) A.J.Speziale u.K.W.Ratts, I.Org.Chem. 28, 465 (1963).
(16) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954).
(17) G.Wittig u.H.Weigmann u.M.Schlosser, Chem.Ber. 94 676(1961).
(18) M.Schlosser u.F.Christmann, Liebigs Ann. 708, 1 (1967).
(19) O.Isler u.H.Lindlar, Helv.chim.Acta 39, 249 (1956).

2.2. Die Umylidierung

Zwischen Phosphoniumsalz und Phosphinalkylen, die sich wie ein Säure-Basen-Paar verhalten, bildet sich ein Gleichgewicht aus, dessen Lage durch die am C-Atom haftenden Substituenten bestimmt wird. Bei unterschiedlicher Säure- und Basenstärke zweier Paare von Phosphoniumsalzen und korrespondierenden Phosphinalkylenen erfolgt die Umsetzung in der Weise, daß das am schwächsten basische Phosphinalkylen und das am wenigsten saure Salz gebildet wird. Diese von H. J. Bestmann (20,21,22) gefundene "Intermolekulare Umylidierung" besitzt bei der C-Alkylierung und Acylierung von Phosphoniumsalzen große Bedeutung. Die Umsetzung von Halogenderivaten, Säurechloriden, Chlorameisensäureestern, Dimethylformamid-dichlorid mit Triphenylphosphinalkylenen führt primär zur Bildung eines Salzes, das mit einem weiteren Mol des Ausgangsylyds unter "Intermolekularer Umylidierung" reagiert.



(20) H.J.Bestmann, Tetrahedron Letters 1960, 7.

(21) H.J.Bestmann, u.B.Arnason, Tetrahedron Letters 1961, 455.

(22) H.J.Bestmann, u.B.Arnason, Chem.Ber. 95, 1513 (1962).

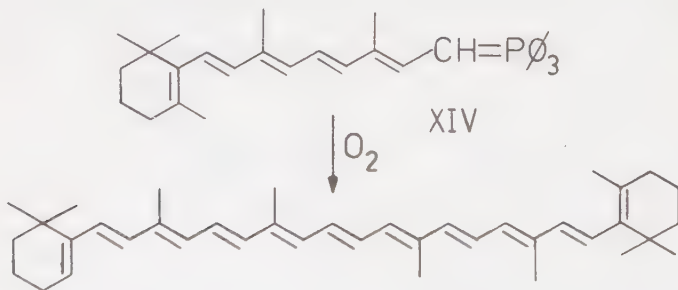
2.3. Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Triphenylphosphinalkylene

2.3.1. Autoxydation

Triphenylphosphinalkylene, die an der "Polarisierten Doppel-Bindung" ein H-Atom tragen, gehen bei Einwirkung von Sauerstoff in symetrische Olefine und Triphenylphosphinoxid über (23). Zunächst wird das Phosphinalkylen in Triphenylphosphinoxid und den entsprechenden Aldehyd gespalten. Dieser reagiert sofort mit einem weiteren Molekül Phosphinalkylen durch Wittig-Reaktion zu dem entsprechenden Olefin und Triphenylphosphinoxid.



Die Autoxydation von Axerophtylen-triphenylphosphoran XIV erlaubt die spiegelsymmetrische Synthese von β -Carotin (24).



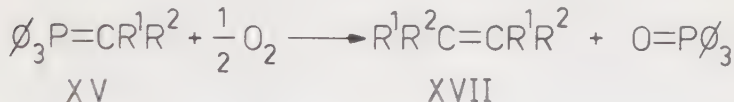
(23) H.J.Bestmann u. O.Kratzer, Chem.Ber. 96, 1899 (1963).

(24) H.J.Bestmann u. O.Kratzer, Angew.Chem. 73, 757 (1961).

Die Wittigreaktion verläuft somit bei Phosphinalkylenen der Struktur XIV schneller als die Autoxydation. Bei Phosphinalkylenen der allgemeinen Struktur XV verläuft dagegen die Autoxydation schneller und es werden Ketone und Triphenylphosphinoxid erhalten (23).



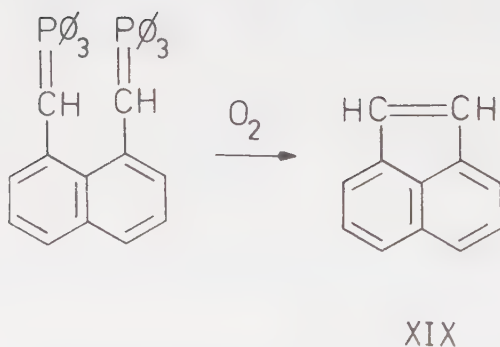
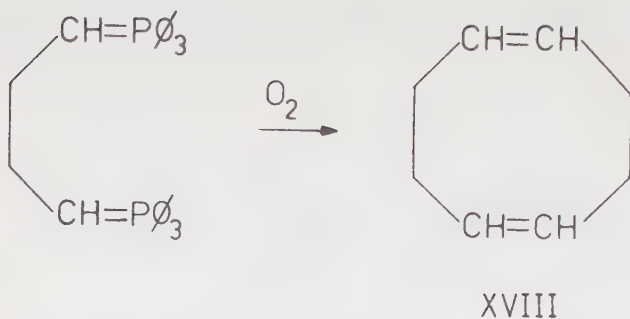
Tetrasubstituierte Olefine XVII können auf diese Weise nur gewonnen werden, wenn man die Autoxydation von XV nach Aufnahme der halben Sauerstoffmenge unterbricht (23).



Diese Olefinbildung gelingt nicht wenn R^1 oder R^2 aromatisch sind (23).

Wendet man die Autoxydation auf Bis-phosphinalkylene an, so gelangt man zu mono XVIII und polycyclischen XIX Verbindungen (25).

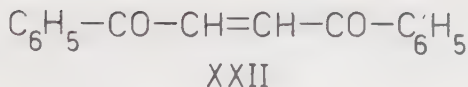
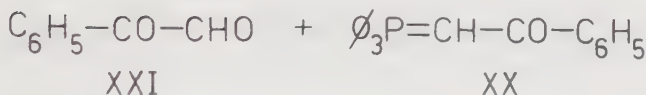
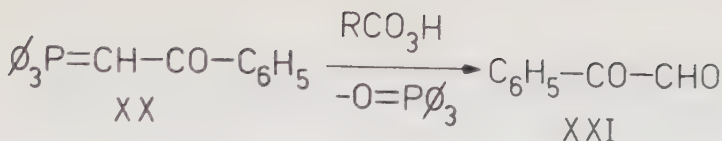
²⁵ H.J.Festmann, H.Häberlein u. O.Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964).



2.3.2. Persäureoxydation

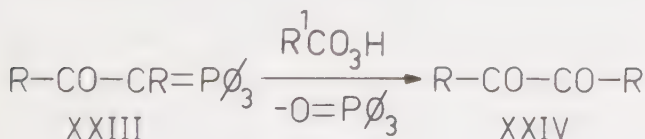
Resonanzstabilisierte Phosphinalkylene vom Typ XX, die durch die Autoxydation nicht angegriffen werden, können mit Persäuren in Diaroyläthylene übergeführt werden (26).

(26) D.B.Denney, J.Amer.chem.Soc. 82, 2396 (1960).



Die Persäureoxydation verläuft analog der Autoxydation über die Stufe des Aldehyds XXI, der mit einem weiteren Molekül Phosphinalkylen in einer Wittig-Reaktion zu Dibenzoyläthylen XXII reagiert.

Stabile Phosphinalkylene XXIII, die an der CP-Doppelbindung kein H-Atom tragen, werden durch Persäuren in α - β -Dioxyverbindungen XXIV übergeführt (27,28).



(27) H.O.House u. H.Babad, I.Org.Chem. 28, 90 (1963).

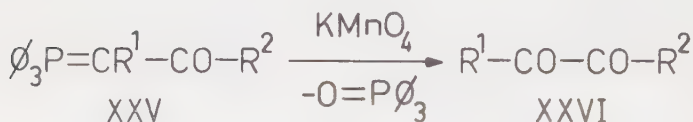
(28) D.B.Denney, L.C.Smith, J.Song, C.J.Rossi u. C.D.Hall, I.org.Chem. 28, 778 (1963).

2.3.3. Ozonspaltung

α - β -Dioxoverbindungen erhält man ebenfalls durch Oxydation von Acylphosphinalkylenen mit Ozon bei -70°C (29).

2.3.4. Oxydation mit Kaliumpermanganat

Durch Oxydation von stabilen Phosphinalkylenen vom Typ XXV mit KMnO_4 ist eine auf breiter Basis anwendbare Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen XXVI 1,2-Dioxoverbindungen gefunden worden (30).



Gute Ergebnisse wurden auch mit Bleitetraacetat, Dibenzoylperoxid, Phenyljoddiacetat und Bleidioxid erzielt (31).

Dagegen findet die Oxydation mit katalytischen Mengen an OsO_4 neben $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ wegen der konkurrierenden Chlorierungsreaktionen keine synthetische Verwertbarkeit (30).

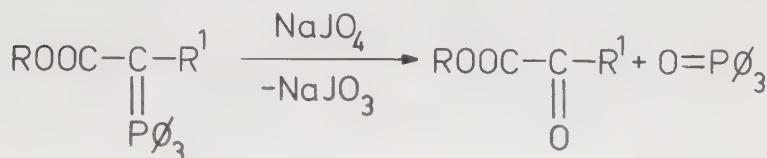
(29) F.Ramirez, R.B.Mitra u. N.B.Desai, J.Amer.chem.Soc. 82, 5763 (1960).

(30) E.Zbiral u. M.Rasberger, Tetrahedron (London) 24, 2419 (1968).

(31) E.Zbiral u. E.Werner, Mh.Chem. 97, 1797 (1966).

B. Oxydation von Triphenylphosphinalkylenen mit NaJO₄

Bei der Strukturaufklärung eines resonanzstabilisierten Triphenylphosphinalkylens wurde gefunden, daß die CP-Doppelbindung mit NaJO₄ gespalten werden konnte.



Da alle bisher eingesetzten Oxydationsmittel nur die CP-Doppelbindung bestimmter Triphenylphosphinalkylene zu spalten vermochten, sollte untersucht werden, ob die Oxydation mit NaJO₄ Allgemeingültigkeit besitzt und welche präparativen Möglichkeiten sich daraus ergeben.

3. Oxydation stabiler Phosphinalkylene mit NaJO₄

3.1. Darstellung von α,β -Dicarbonylverbindungen

Oxydiert man stabile Acylphosphinalkylene bzw. die entsprechenden Alkoxy-carbonylverbindungen ($\text{R}=\text{OR}^2$) mit der doppelten molaren Menge NaJO₄ in destilliertem Wasser bei 100°, so erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden α,β -Diketoverbindungen neben Triphenylphosphinoxid, wobei NaJO₄ in NaJO₃ übergeht.

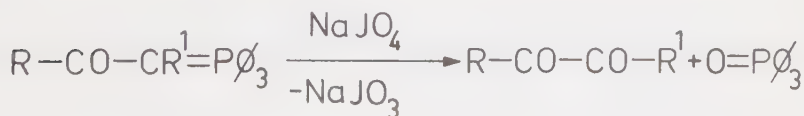


Tabelle 1 zeigt die auf diese Weise hergestellten α,β -Diketoverbindungen.

Tabelle 1

R	R ¹	isolierte α,β - Diketoverbindung	Ausbeute in % d. Th.	isoliert als
C ₆ H ₆	H	Phenylglyoxal	100	DNPO
NO ₂ -C ₆ H ₄	H	p-Nitrophenylglyoxal	28	DNPO
CH ₃	H	Methylglyoxal	64	DNPO
CH ₃	C ₆ H ₅	Methyl-phenylglyoxal	53	in Substanz
CH ₃	C ₃ H ₇	Methyl-propylglyoxal	33	in Substanz
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzil	76	in Substanz
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Phenylglyoxylsäure- äthylester	100	in Substanz

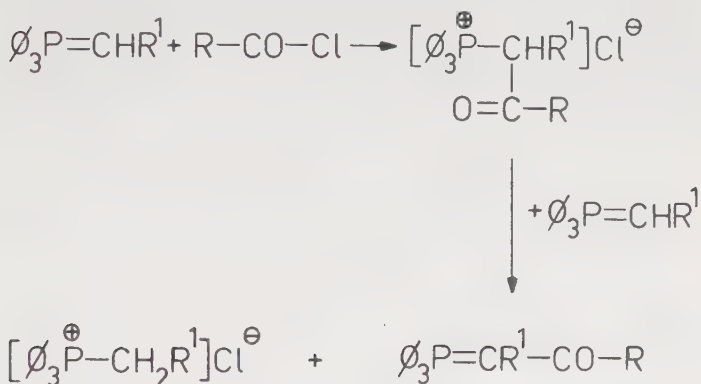
DNPO = 2,4-Dinitrophenylosazon

Die Ausbeute an p-Nitrophenylglyoxal ist deswegen so niedrig, weil es von Oxydationsmitteln leicht zu p-Nitrobenzoesäure oxydiert wird. (32).

Die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällten Osazone erwiesen sich im Dünnschichtchromatogramm als einheitliche Substanzen und stimmten mit autenthischem Material überein.

(32) Beilstein 7, I 363 (1931).

Die stabilen Phosphinalkylene, die zur Darstellung der α,β -Diketoverbindungen eingesetzt wurden, können am einfachsten durch Umsetzung von 2 Mol eines Phosphinalkylens mit einem Mol Säurechlorid bzw. Chlorameisensäureester gewonnen werden (20,21,22,33).

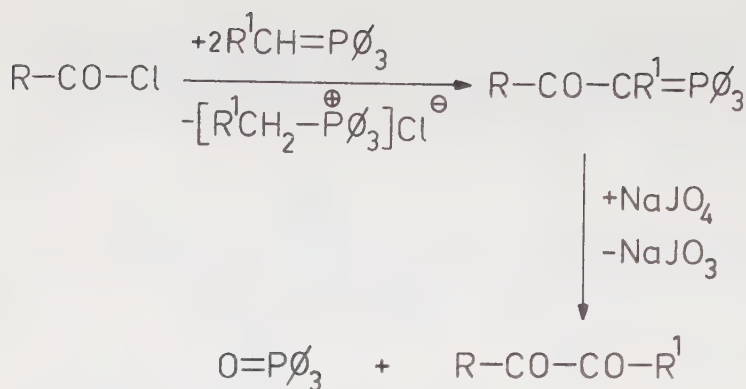


Zunächst reagiert 1 Mol Phosphinalkylen mit 1 Mol Säurechlorid bzw. Chlorameisensäureester zu einem Phosphoniumchlorid. Dieses reagiert sofort mit einem zweiten Mol Phosphinalkylen unter Umylidierung weiter zu dem gewünschten Phosphinalkylen.

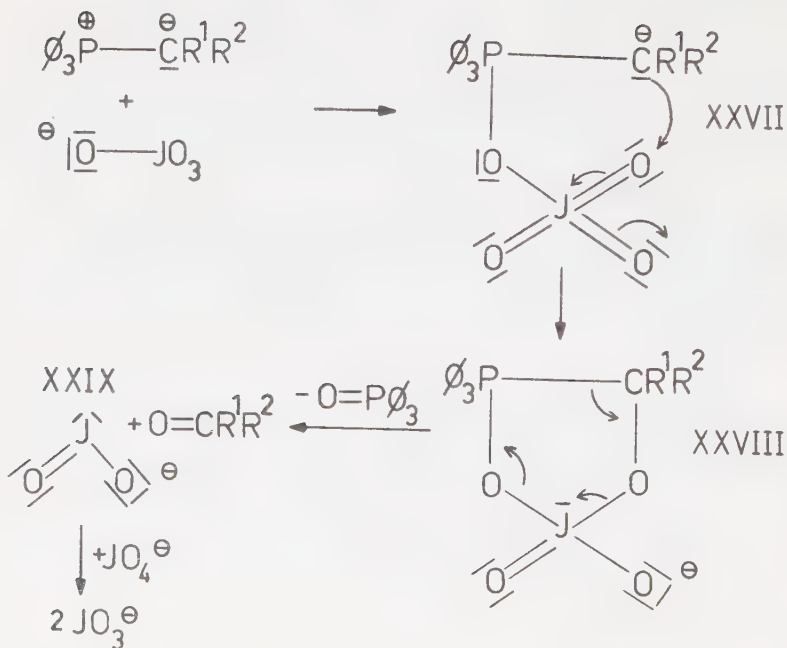
Somit ergibt sich folgender neuer Weg zum Aufbau von α -Ketoaldehyden ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}=\text{Alkyl}$ oder Aryl), α,β -Diketonen ($\text{R}=\text{R}^1=\text{Alkyl}$ oder Aryl) und α -Ketosäureestern ($\text{R}=\text{OR}^2$, $\text{R}^1=\text{Alkyl}$ oder Aryl):

(33) H.J.Bestmann u. H.Schulz, Angew.Chem. 73, 27 (1961).

(33a) H.J.Bestmann u. H.Schulz, Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964).



3.2. Reaktionsmechanismus

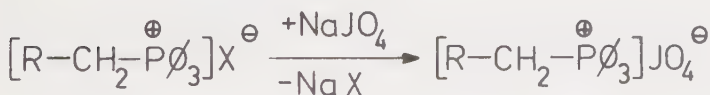


Der erste Schritt ist der nucleophile Angriff des Perjodatanions am Phosphor der polarisierten CP-Doppelbindung zu XXVII. Darauf bildet das Elektronenpaar am Kohlenstoff eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, ein Elektronenpaar der Jod-Sauerstoff-Doppelbindung geht an das Jod als freies Elektronenpaar und eine Jod-Sauerstoff-Doppelbindung wird polarisiert zu XXVIII. Durch cyclische Elektronenverschiebung erhält man aus XXVIII Triphenylphosphinoxid, die entsprechende Ketoverbindung und das Ion der Unterjodsäure XXIX. XXIX reagiert mit einem Perjodatanion zu 2JO_3^- .

4. Oxydation instabiler Phosphinalkylene mit NaJO_4

4.1. Darstellung von Olefinen

Gibt man die wässrige Lösung eines aus primären Alkylhalogeniden erhältlichen Phosphoniumsalzes zu einer wässrigen Lösung von NaJO_4 , so fallen in ausgezeichneten Ausbeuten die schwerlöslichen Phosphoniumperjodate aus.



Da instabile Ylide mit Wasser reagieren (13,34,35,36,37,38)

(34) G.Lüscher, Dissertation Zürich (1922).

(35) H.Issler, Dissertation Zürich (1924).

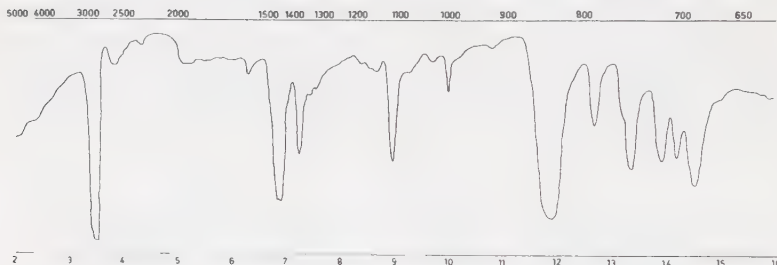
(36) G.Wittig u.G.Geissler, Liebigs Ann.Chem.580, 44 (1953).

(37) D.Coffmann u.C.S.Marnel, J.Amer.chem.Soc.51, 3496(1929).

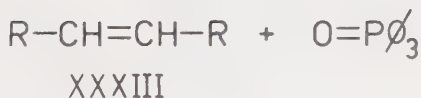
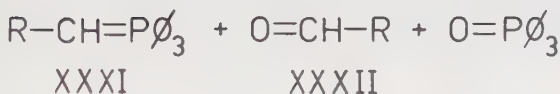
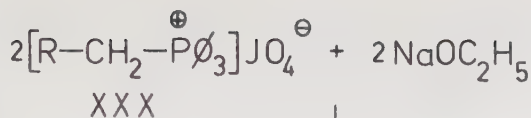
(38) I.A.Ford u. V.Wilson, I.org.Chem. 26, 1423 (1961).

ist es wichtig, die Phosphoniumperjodate bei ungefähr 50° im Hochvakuum über P_2O_5 gut zu trocknen. Höhere Temperaturen sollten nicht angewandt werden, da sie bei ihrem Schmelzpunkt, die zwischen 100° und 180° liegen dazu neigen, zu explodieren. Aus Aceton/Äther können die Salze umgefällt werden. Von ihrer Trockenheit kann man sich durch ein IR-Spektrum in Nujol überzeugen. Charakteristisch für alle Phosphonium-meta-perjodatsalze ist die starke Absorptionsbande zwischen 850 und 820 cm^{-1} .

IR-Spektrum von Benzyl-triphenylphosphonium-
meta-perjodat in Nujol



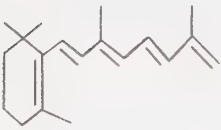
Beim Behandeln dieser Perjodatsalze mit Basen (Natriumalkoholat, Natriumamid oder Lithium-organischen Verbindungen) bilden sich Olefine, Triphenylphosphinoxid und Jodat.



Aus XXX und der Base bildet sich zunächst das korrespondierende Ylid XXXI, von dem die Hälfte von den entstandenen 2 Mol Perjodat zum Aldehyd XXXII und Triphenylphosphinoxid oxydiert wird. XXXII reagiert mit dem verbleibenden Ylid XXXI in einer Wittig-Reaktion zu Olefin XXXIII und Triphenylphosphinoxid.

Tabelle 2 zeigt die auf diese Weise dargestellten Olefine.

Tabelle 2

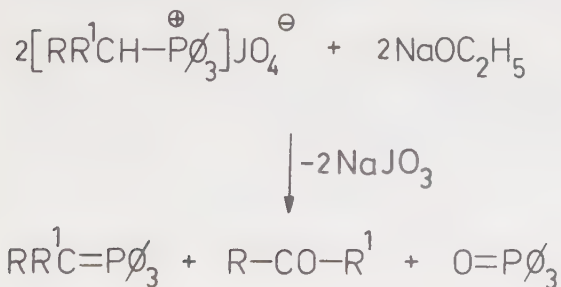
R	Base	Olefin	Ausbeute in % d. Th.
CH ₃ CO	NaOC ₂ H ₅	1,2-Diacetyl-äthylen	79
C ₆ H ₅ CO	NaOC ₂ H ₅	1,2-Dibenzoyläthylen	70
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO	NaOC ₂ H ₅	1,2-Bis-[p-methoxy benzoyl]-äthylen	88
CH ₃ O ₂ C	NaOC ₂ H ₅	Fumarsäuredimethylester	83
C ₆ H ₅	NaOC ₂ H ₅	Stilben	81
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	LiOC ₂ H ₅	p.p'-Dimethoxy-stilben	84
C ₆ H ₅ -CH=CH	LiOC ₂ H ₅	1.6-Diphenyl-hexatrien- (1.3.5)	52
(C ₆ H ₅) ₂ C=CH	NaOC ₂ H ₅	1.1.6.6-Tetraphenyl- hexatrien-(1.3.5)	83
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	NaNH ₂	1.6-Diphenylhexen.(3)	33
	NaOC ₂ H ₅	trans-β-Carotin	35

In allen angeführten Beispielen entstanden überwiegend die in Alkohol schwerlöslichen trans-Olefine. In einigen Fällen wurden die daneben entstehenden cis-Olefine durch Säulen-chromatographie (Al₂O₃-Benzol) von Triphenylphosphinoxid

getrennt und durch Erhitzen in Eisessig mit HBr oder in Petroläther in die entsprechenden trans-Olefine übergeführt. Bei Carotin kann vor der roten cis-Carotin-Zone eine gelbe aufgefangen werden, bei der es sich, wie durch Vergleich mit autenthischem Material bewiesen wurde, um Axerophthen handelt. (10% d. Th.)

4.2. Darstellung von Ketonen

Phosphoniumperjodate, die man ausgehend von sekundären Halogeniden erhält ($R = \text{Aryl}$, $R^1 = \text{Aryl}$ oder Alkyl), werden durch Basen in Ketone und Triphenylphosphinoxid übergeführt.



Die geringe Reaktionsfähigkeit der entstandenen Ketone erlaubt den Ablauf der Wittig-Reaktion mit dem Rest des Ylids nicht, so daß keine tetrasubstituierten Olefine entstehen.

Tabelle 3 zeigt die auf diese Weise hergestellten Ketone.

Tabelle 3

R ¹	R ²	Base	Keton	Ausbeute in % d. Th.
CH ₃	C ₆ H ₅	LiOC ₂ H ₅	Acetophenon	44
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	LiOC ₂ H ₅	Benzophenon	48

Phosphoniumperjodate mit R=R¹=Alkyl werden in Übereinstimmung mit den folgenden Überlegungen zum Mechanismus nicht von Perjodat angegriffen.

4.3. Reaktives Verhalten der Triphenylphosphinalkylene zu Perjodat

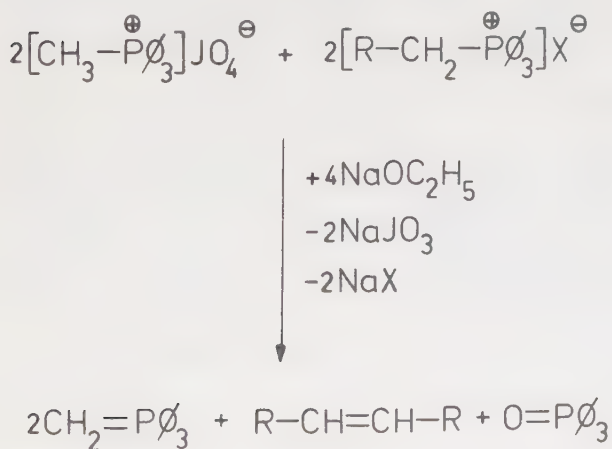
Für die Oxydation instabiler Ylide mit Perjodat wird ebenfalls Reaktionsmechanismus 3.2 angenommen. Der nucleophile Angriff des Perjodatanions am Phosphor der polarisierten CP-Doppelbindung kann nur erfolgen, wenn das Elektronenpaar am Kohlenstoff zum Rest R hin delokalisiert werden kann (R=Aryl oder COR²), da das Phosphoratom nur dann für einen Angriff des Perjodatanions genügend elektrophil ist.



Fehlt diese Wechselwirkung mit R, so wird durch die verbleibende Ylen-Ylid-Mesomerie XXXIV $\longleftrightarrow$ XXXV das Phosphoratom für die Reaktion mit dem Perjodat nicht genügend positiviert.



Die Ylide reagieren dann entweder mit Alkohol oder werden bei der Aufarbeitung von Wasser zersetzt (36,39,40,41). Das aus dem Phosphoniumperjodat freiwerdende NaJO_4 kann aber ein anderes Ylid oxydieren.



-
- (39) L.Hey u. C.Ingold, J.chem.Soc. 1933, 531.
 (40) G.Fenton, C.Ingold, J.chem.Soc. 1929, 2342.
 (41) L.Horner, H.Hoffmann, H.J.Wippel u. G.Hassel,
 Chem.Ber. 91, 52 (1958).

Tabelle 4 zeigt die auf diese Weise hergestellten Olefine.

Tabelle 4

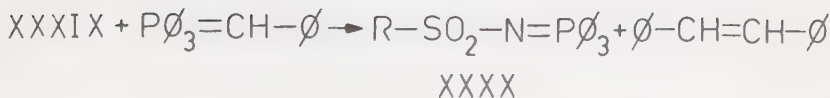
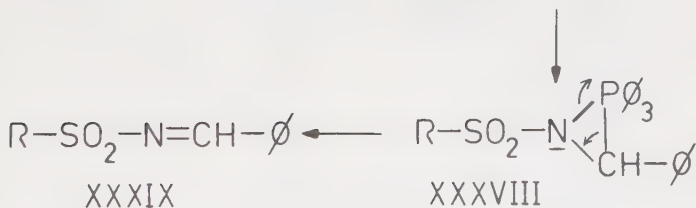
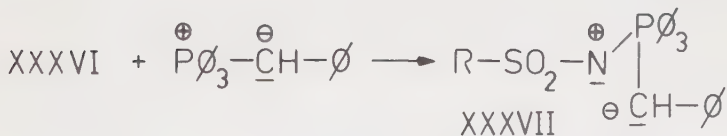
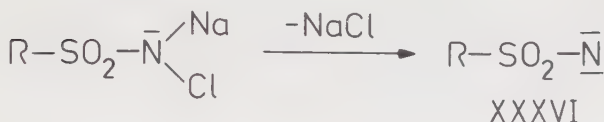
Ausgangssalz	Olefin	Ausbeute in% d. Th.
Benzylsalz	Stilben	80
Cinnamylsalz	1.6-Diphenylhexytrien- (1.3.5)	49
Diphenylallylsalz	1.1.6.6-Tetraphenylhexa- trien-(1.3.5)	83
Axerophthylsalz	trans- β -Carotin	35

Durch Anwendung des Methyl-triphenylphosphoniumperjodatsalzes als Oxydationsmittel kann man die Darstellung von Phosphoniumperjodatsalzen, die nicht so leicht kristallisieren (Carotinoidreihe), umgehen. Die Ausbeuten an Olefin liegen in gleicher Höhe.

C.Reaktionen von Triphenylphosphoniumsalzen mit Chloramin T

5.1. Umsetzung von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid mit Chloramin T

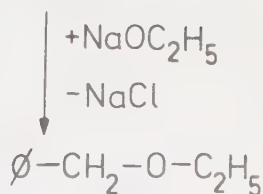
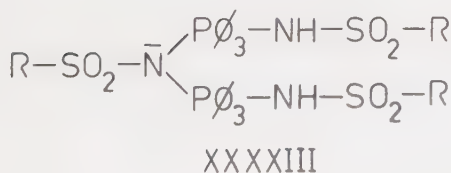
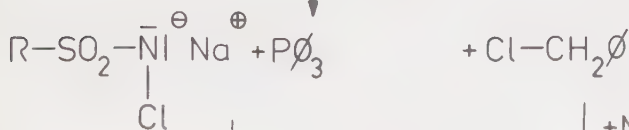
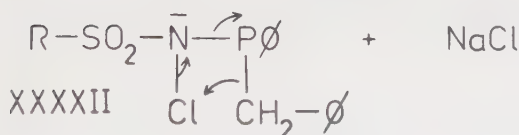
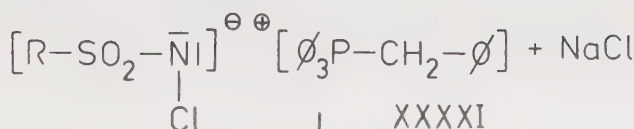
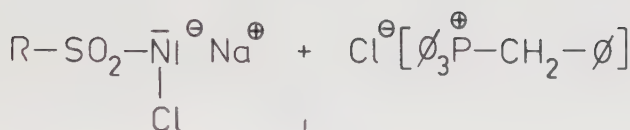
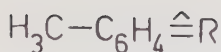
Da viele Reaktionen des Chloramin T mit dem Auftreten der Nitrenzwischenstufe XXXVI erklärt werden (42,43,44,45,46, 47,48), sollte sich die Umsetzung mit Yliden zur Darstellung von Olefinen eignen. Folgender Reaktionsablauf wäre zu erwarten: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \triangleq \text{R}$



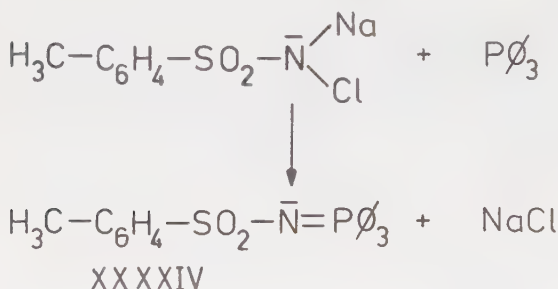
Chloramin T, das beim Auflösen von p-Toluolsulfonsäuredichlorid in wässriger 10%iger NaOH entsteht (49), kann NaCl abspalten und in das Nitren XXXVI übergehen (42,43,44,45, 46,47). XXXVI sollte mit Benzylid zu XXXVII reagieren, das sich durch Abspaltung von $P\phi_3$ als Benzalimin XXXIX stabilisieren könnte. XXXIX sollte erneut mit einem Mol Benzylid zu Phosphinimin XXXX und Stilben reagieren.

Versucht man Benzyliden-triphenylphosphoran mit 2 Mol Chloramin T in Benzol umzusetzen, so tritt überhaupt keine Reaktion ein. In absolutem Alkohol mit Natriumäthylat als Base erhält man bei der Aufarbeitung Natriumchlorid, Benzylchlorid, Benzyl-äthyläther, XXXXIII und Chloramin T. Da man durch einfaches Erhitzen der Ausgangsverbindungen in Alkohol ohne Basenzusatz zu den gleichen Endprodukten ohne Benzyl-äthyläther gelangt, wird folgender Reaktionsablauf angenommen:

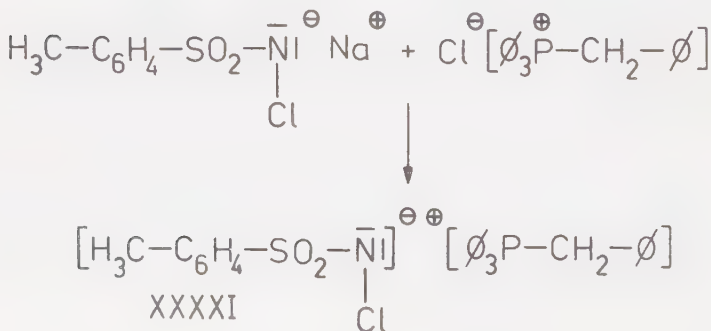
-
- (42) S.G. Clarke, J.Kenyon u. H.Phillips, I.chem.Soc. (London) 1927, 188.
(43) F.G.Mann u. W.I.Pope, I.chem.Soc. (London) 121, 1052 (1922).
(44) A.W.Johnson "Ylid Chemistry" S.356, Academic Press, New York and London.
(45) L.Horner u. A.Christman, Chem.Ber. 96, 388 (1963).
(46) W.V.Farrar u. J.M.Gulland, I.chem.Soc. (London) 1944, 368.
(47) F.G.Mann u. E.J.Chaplin, I.chem.Soc. (London) 1937, 527.
(48) Schönberg u. Singer, Chem.Ber. 101, 3445 (1968).
(49) W.Becker, I.chem.Soc. (London) 87, 153 (1889).



Chloramin T, das 3 Mol Kristallwasser enthält, reagiert mit Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid über XXXXI und XXXXII zu Triphenylphosphin, Chloramin T und Benzylchlorid. Benzylchlorid reagiert teilweise mit NaOC_2H_5 zu Benzyläthyläther, ohne Basenzusatz entfällt diese Reaktion. Kristallwasserhaltiges Chloramin T reagiert mit Triphenylphosphin zu XXXXIII (47). Führt man den Versuch mit kristallwasserfreiem Chloramin T durch, so erhält man statt XXXXIII das Phosphininim XXXXIV (47).

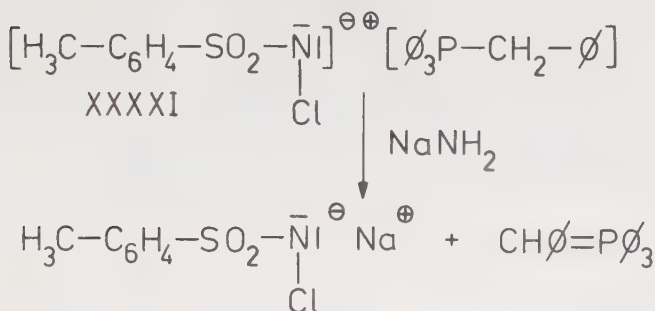


Setzt man Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und Chloramin T in Wasser um, so bleibt die Reaktion bei XXXXI stehen.



Man muß annehmen, daß Stickstoff und Phosphor solvatisierende Wassermoleküle das Zustandekommen einer NP-Bindung verhindern. Bringt man nämlich XXXXI in org. Lösungsmittel wie Chloroform, Äther, Alkohol oder erhitzt man es im Kugelrohr im Hochvakuum, so läuft die Reaktion zu Benzylchlorid und XXXXIII ab.

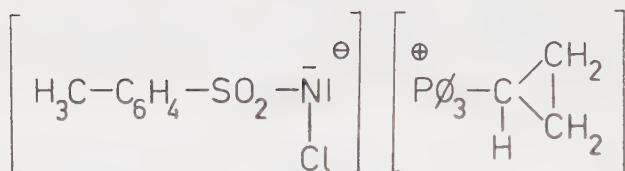
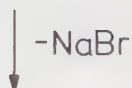
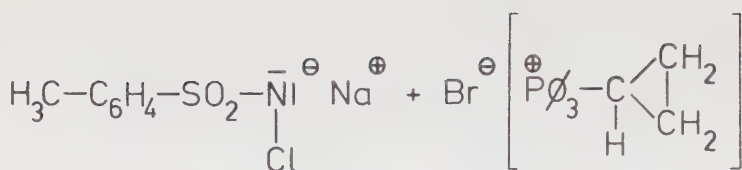
Um die Struktur von XXXXI zu beweisen, wurde es nach der Natriumamidmethode umgesetzt.



Aus XXXXI müßten mit Natriumamid Benzylid und Chloramin T entstehen, die wie oben erwähnt, in absolutem Benzol nicht miteinander reagieren sollten. Dies wurde bestätigt. Nach 4-tägigem Erhitzen am Rückfluß bestand die rote Farbe des Ylids unverändert, bis es mit Benzaldehyd zu Stilben umgesetzt wurde.

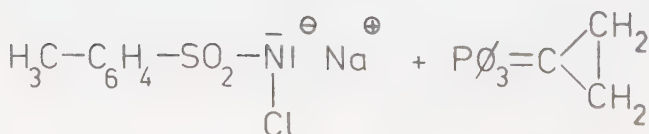
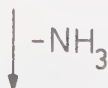
5.2. Umsetzung von Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid mit Chloramin T

Führt man die Reaktion in Alkohol durch, so erwartet man Cyclopropylchlorid und XXXXIII als Endprodukte. Man erhält aber das Phosphoniumsalz XXXXV, das wegen der geringen Ladungsdichte am Phosphor nicht zu Cyclopropylchlorid und XXXXIII weiterreagieren kann.



XXXXV

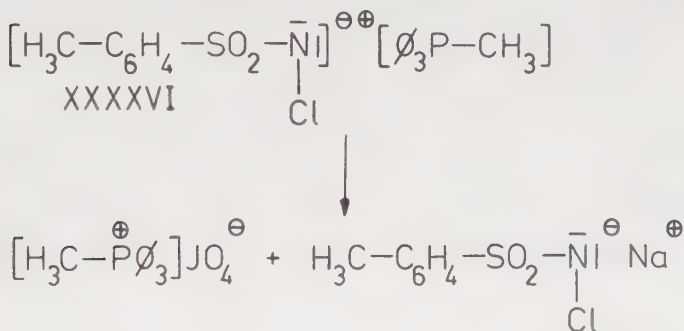
Aus XXXXV kann mit Natriumamid oder Butyllithium das Ylid in Freiheit gesetzt werden, das wiederum wie oben Benzylid, nicht mit Chloramin T reagiert.



5.3. Umsetzung von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Chloramin T

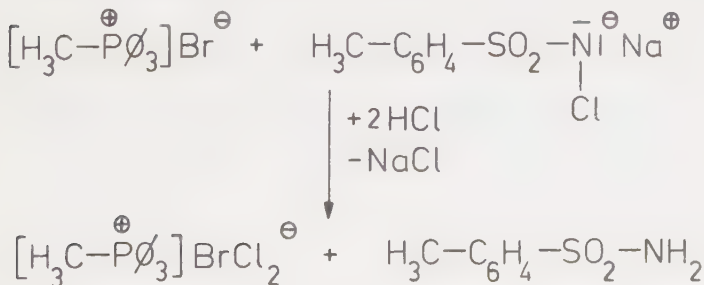
5.3.1. Reaktion in Alkohol

Aus dem gleichen Grund wie 5.2. bleibt die Reaktion auf der Stufe des Salzes XXXXVI stehen. Zum Strukturbeweis wurde XXXXVI in heißem Wasser gelöst und mit NaJO_4 das Methyl-triphenylphosphoniumperjodat gefällt, das mit dem auf unabhängigem Wege hergestellten Salz völlig übereinstimmt.



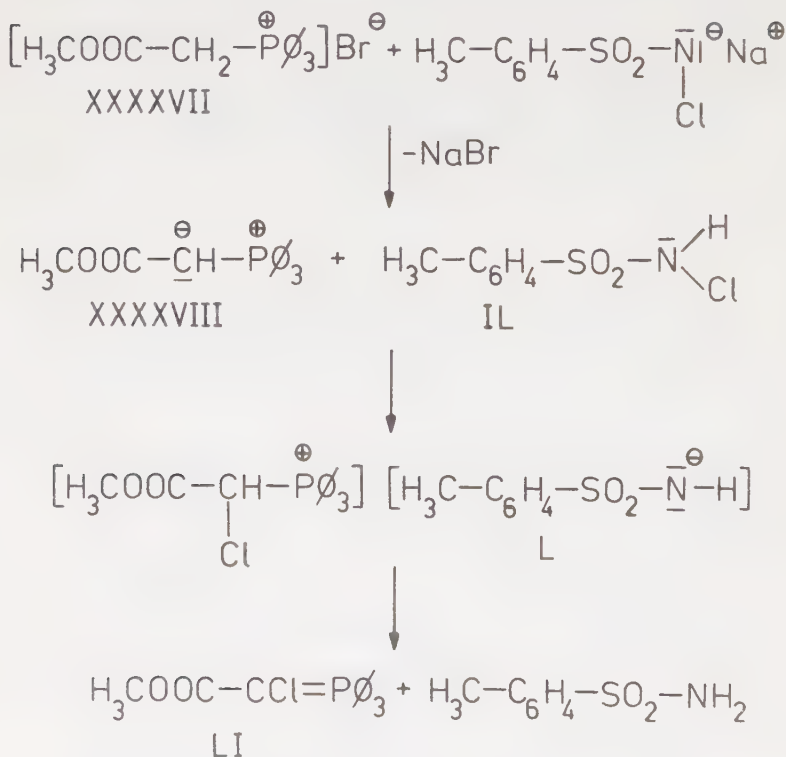
5.3.2. Reaktion in verd. HCl

In saurem Medium tritt die chlorierende Eigenschaft des Chloramin T in Vordergrund und man erhält Methyltriphenylphosphoniumbromidchlorid.



5.4. Umsetzung von Phosphoniumsalzen stabiler Ylide mit Chloramin T

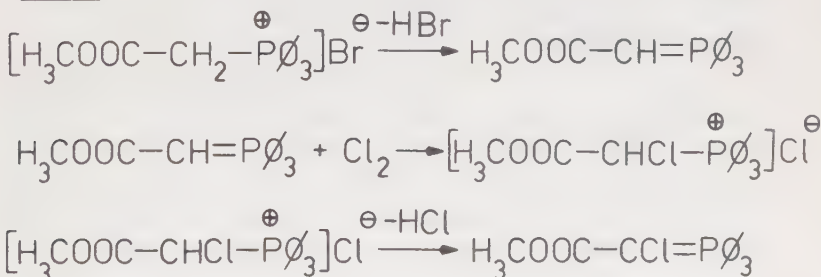
Durch Umsetzung der wässrigen Lösung von Triphenyl-carbo-methoxymethyl-phosphoniumbromid mit Chloramin T erhält man in guter Ausbeute Chlor-methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran. Folgender Reaktionsablauf wird angenommen:



Die basische Eigenschaft des Chloramin T reicht aus, um Triphenyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid XXXXVII in Methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran XXXXVIII überzuführen. XXXXVIII reagiert mit dem aus Chloramin T entstandenen p-Toluolsulfonsäure-chloramid über das Phosphoniumsalz (L) weiter zu Chlor-methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran LI und p-Toluolsulfonsäureamid.

Dieses "Eintopfverfahren" übertrifft die bisher übliche Darstellungsmethode von Chlor-methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran (50) in seiner Einfachheit bei weitem.

bisher:



neu:

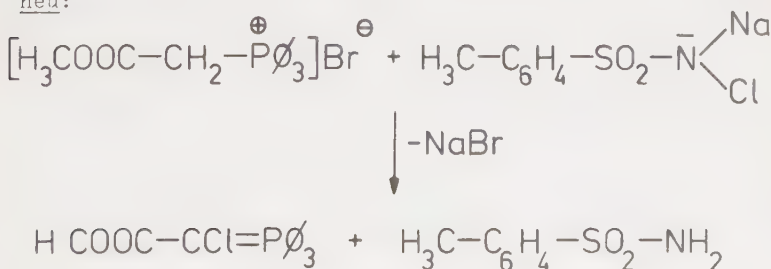


Tabelle 5 zeigt die auf diese Weise hergestellten Halogenylide.

Tabelle 5

Ausgangssalz	Halogenylid	Ausbeute in % d. Th.
$\left[\text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{O}_3 \right] \text{Br}^\ominus$	$\text{H}_3\text{COOC}-\text{CCl}=\text{P}\text{O}_3$	82
$\left[\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{O}_3 \right] \text{Cl}^\ominus$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{P}\text{O}_3$	66
$\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{O}_3 \right] \text{Cl}^\ominus$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CCl}=\text{P}\text{O}_3$	73
$\left[\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{O}_3 \right] \text{Cl}^\ominus$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{CCl}=\text{P}\text{O}_3$	71

D. Darstellung von Polyenen und Carotinoiden

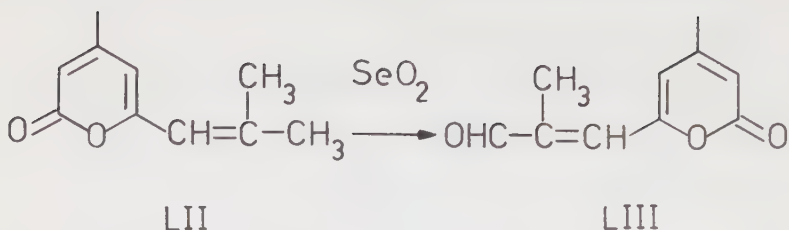
6.1. Definition von Carotinoiden

Der Begriff Carotinoide wurde früher von Kuhn (51) und Inhoffen (52) sehr eng abgesteckt. Nach diesen Autoren sind Carotinoide definiert als aliphatische oder alicyclische-aliphatische Polykonjuene, die symmetrisch gebaut und fortlaufend im 1.5-Abstand methyliert sind, in der Mitte jedoch im 1.6-Abstand. Über diese Grunddefinition hinaus zählen aber auch Isoprenderivate bis zu C_{10} -Verbindungen hinunter, Oxydations- und Abbauprodukte sowie sauerstoffhaltige Derivate zu den Carotinoiden. Man traf diese Erweiterung, da sonst z.B. die Vitamin-A-Verbindungen nicht dazu zu zählen wären (53).

6.2. Wahl der Ausgangsverbindungen

Bei der Suche nach geeigneten Ausgangsverbindungen die durch Wittigreaktion und Oxydation mit $NaJO_4$ (analog Abschnitt 3) in Carotinoide übergeführt werden könnten, fiel unser Augenmerk auf die von den Farbwerken Hoechst patentierten Verbindungen 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) (54) LII und 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) (55) LIII. LIII ist aus LII durch Selendioxydation darstellbar.

-
- (51) R.Kuhn u. Ch.Grundmann, Chem.Ber. 65, 1880 (1932).
(52) H.H.Inhoffen u. F.Bohlmann, Fortschr.Chem.Forsch. 1, 175 - 177 (1949).
(53) Die Nomenklatur in der org.Chemie; Verlag Harri Deutsch, Zürich (1969).
(54) G.Lohaus DBP 1 159 962.
(55) G.Lohaus DBP 1 165 041.

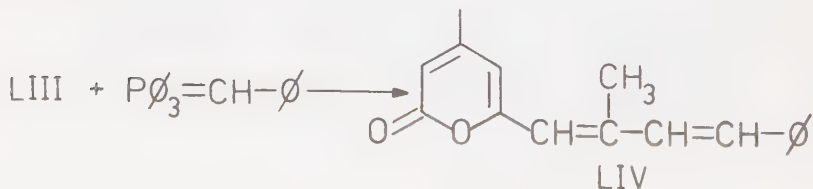


Beide Pyronderivate können als sauerstoffhaltige C₁₀-Isoprenderivate mit Methylierung im 1.5-Abstand betrachtet werden und können nach obiger Definition bereits zu den Carotinoiden im weiteren Sinne gezählt werden.

6.3. Wittigreaktionen mit 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) als Aldehydkomponente

6.3.1. Umsetzung mit Benzyliden-triphenylphosphoran

Läßt man Benzyliden-triphenylphosphoran das man aus Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid nach der Natriumamid- oder der Natriumalkoholatmethode hergestellt hat mit dem Pyronaldehyd LIII reagieren, so kann man mit 55%iger Ausbeute das in gelben Blättchen kristallisierende, in Alkohol schwerlösliche 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methylbutadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) LIV isolieren.



Massenspektrum: 252 = Molekularpeak
 237 = $M-CH_3$
 209 = 237-CO
 143 = Seitenkette
 109 = Pyronring

NMR: 7,7 und 7,95 τ zwei Methylgruppen
 4,1 bis 4,2 τ drei Protonen am Pyronring
 3,3 τ zwei Protonen der CC-Doppel-
 bindung
 2,7 bis 2,8 τ 5 Protonen des Benzolkerns

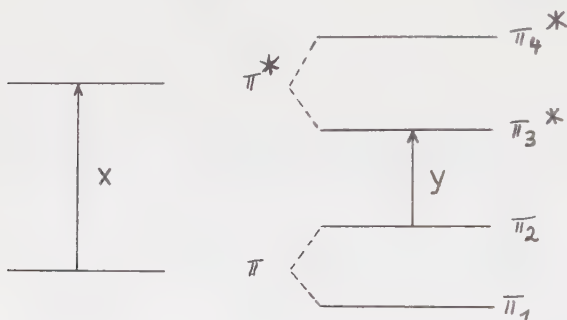
Mit zunehmender Länge der Seitenkette nimmt die Aussagekraft der NMR-Spektren immer mehr ab, da die Signale der meisten Protonen breit und undefiniert werden. Die Breite entsteht durch ausgedehnte Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen mit ähnlicher chemischer Verschiebung, wobei eine sehr große Zahl unaufgelöster Multipletts entstehen. Man kann dann lediglich die Intergration dazu verwenden, um das Verhältnis der olefinischen und aromatischen zu aliphatischen Protonen zu bestimmen.

Viel geeigneter das Wachsen einer Polyenkette zu bestimmen ist die UV-Spektroskopie.

Erklärung:

Die Absorption organischer Verbindungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ist auf Übergänge elektronischer Energiezustände zurückzuführen. Sie erfolgen zwischen dem Orbital eines bindenden oder eines einsamen Elektronenpaares und einem nicht- oder antibindenden Orbital. Eine

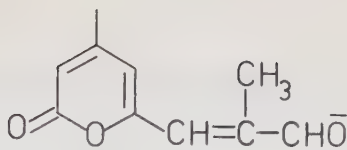
isolierte Doppelbindung oder ein einsames Elektronenpaar verursachen ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 190nm , was für einfach durchzuführende Messungen zu kurzwellig ist (Übergang x). Bringt man die Molekülorbitale zweier isolierter Doppelbindungen in Konjugation, so wird das Energieniveau des höchsten besetzten Orbitals gehoben, während das Niveau des niedrigsten unbesetzten Orbitals erniedrigt wird (Übergang y) (56).



Die Absorptionsmaxima solcher Verbindungen liegen bereits bei 220nm einem Bereich, der leicht gemessen werden kann. Da λ_{max} mit zunehmender Zahl konjugierter Doppelbindungen (Chromophore) und wachsender Anzahl von freien Elektronenpaaren (Auxochrom) steigt, kann der schrittweise Aufbau von Polyenketten mit Hilfe der UV-Spektroskopie sehr gut verfolgt werden. Die ersten Regeln zur Berechnung von Absorptionsmaxima formulierte Woodward, die später von Fieser sowie Scott modifiziert wurden (56).

(56) Spektroskopische Methoden in der org.Chemie D.H. Williams u. J.Fleming, G.Thieme Verlag Stuttgart S 10 (1968).

UV: Berechneter Wert für



Pyronring 300nm

1 konjug. Doppelbindung 30nm

Der gefundene Wert muß über 330nm liegen, da durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff noch eine schwache Rotverschiebung dazu gerechnet werden muß.

Gefundener Wert: $\lambda_{\max} = 339\text{nm}$ ($\epsilon = 13500$)

Berechneter Wert für LIV:

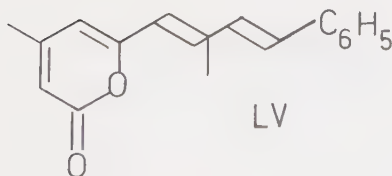
Pyronring 300nm

2 konjug. Doppelbindung 60nm

Der gefundene Wert muß über 360nm liegen, da durch die Methylverzweigung und den Phenylrest in der Seitenkette eine Rotverschiebung dazu addiert werden muß.

Gefundener Wert: $\lambda_{\max} = 380\text{nm}$ ($\epsilon = 32000$)

IR: Das Auftreten der starken "out of plane" Deformationsschwingung bei 970 cm^{-1} weist darauf hin, daß die isolierte Verbindung LV in der trans-Form vorliegt.



6.3.2. Umsetzung mit 2.3.6-Trimethylbenzyliden-triphenylphosphoran

Läßt man 2.3.6-Trimethylbenzyliden-triphenylphosphoran das aus dem Phosphoniumsalz nach der Alkoholat- oder der Natriumamidmethode gewonnen wurde mit dem Pyronaldehyd LIII reagieren, so kann mit 40%-iger Ausbeute eine gelbe, aus Alkohol/Wasser auskristallisierende Verbindung isoliert werden.

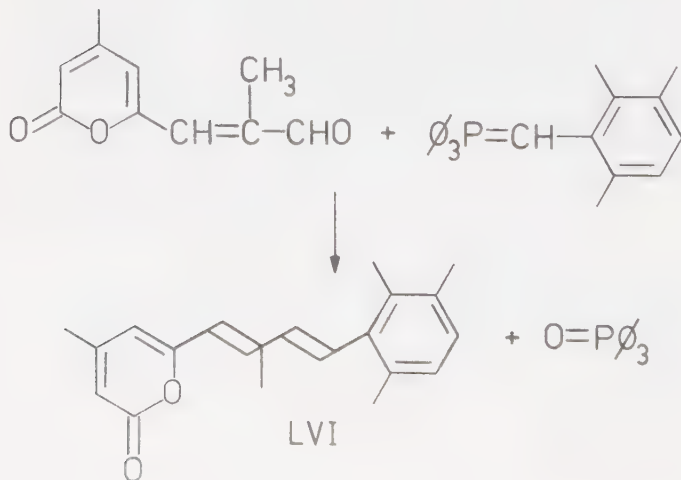
Massenspektrum: Molekularpeak 294

NMR: $H_{\text{aliphatisch}}:H_{\text{olefinisch}}+H_{\text{aromatisch}}=15:7$

UV: Das UV-Spektrum muß dem von LIV sehr ähnlich sein und λ_{max} sollte bei 380nm liegen.

Gefundener Wert: 380nm ($\epsilon = 30000$)

IR: Die starke "out of plane"-Deformationsschwingung bei 975 cm^{-1} deutet darauf hin, daß es sich bei der isolierten Verbindung um 4-Methyl-6-[4'-(2.3.6"-trimethylphenyl)-2'-methyl-butadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) LVI handelt.



6.3.3. Umsetzung mit Geranylid-triphenylphosphoran

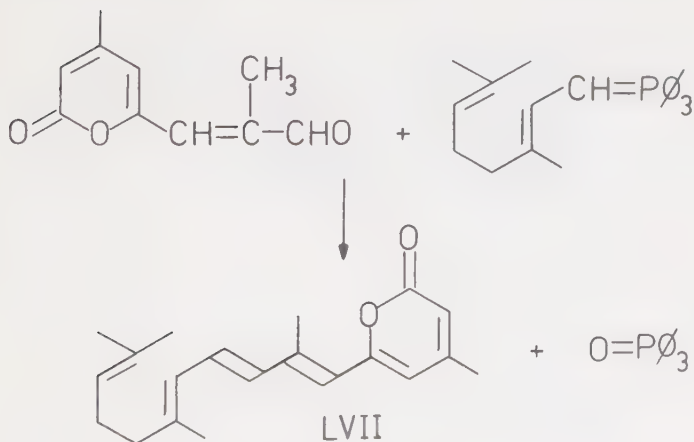
Erhitzt man Geranylid-triphenylphosphoran das aus dem Phosphoniumsalz nach der Natriumamidmethode gewonnen wurde 24 Stunden mit Pyronaldehyd in absolutem Benzol, so erhält man nach dem Entfernen des Benzols ein hellgelbes Öl. Dieses wird durch chromatographieren an Al_2O_3 mit Äther als Lösungsmittel von Triphenylphosphinoxid befreit.

Massenspektrum: Molekularpeak 298

NMR: $\text{H}_{\text{aliphatisch}}:\text{H}_{\text{olefinisch}} = 19:7$

UV: λ_{max} berechnet:
 300nm Pyronring
 90nm 3 konjug.Doppelbind.
 λ_{max} gefunden: 386nm ($\epsilon = 29000$)

IR: Die starke "out of plane" Deformationsschwingung bei 970 cm^{-1} deutet darauf hin, daß es sich bei der isolierten Verbindung um die trans Form des Wittigprodukts 4-Methyl-6-[2'.6'.10'-Methyl-undecatetraen-(1.3.5.9)-yl]-pyron-(2) LVII handelt.



6.3.4. Umsetzung mit Methoxycarbonylmethyliden-tri-phenylphosphoran

Erhitzt man Methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran mit dem Pyronaldehyd LVIII in Benzol, so fällt beim Abkühlen in guter Ausbeute eine aus Benzol umkristallisierbare, gelbe Substanz aus.

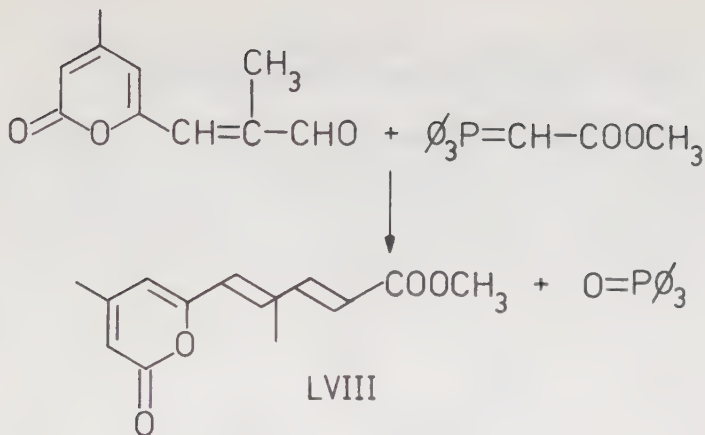
Massenspektrum: Molekularpeak 234

M-COOCH ₃	175
Seitenkette	125
Pyronring	109

NMR: 7,7 und 7,8 τ 2 Methylgruppen (Seitenkette und Ring)
6,3 τ Methylgruppe des Esters
3,9 und 4,1 τ 4 Protonen
2,9 τ 1 Proton (benachbart zur Carbonylgruppe)

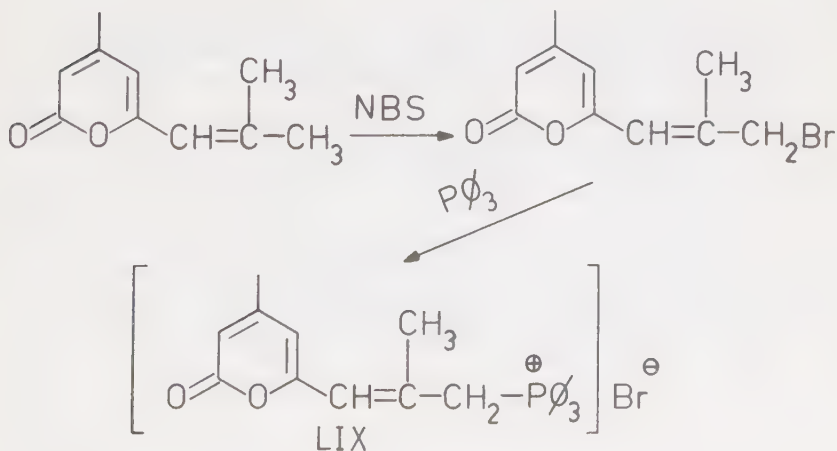
UV: berechneter Wert für $\lambda_{\max}$:
300nm Pyronring
60nm 2 konjug. Doppelbind.
gefundener Wert $\lambda_{\max}$: 358nm ($\epsilon = 22000$)

IR: Die starke "out of plane" Deformationsschwingung bei 975 cm⁻¹ deutet darauf hin, daß es sich bei der isolierten Verbindung um trans-4-Methyl-6-[4'-carbomethoxy-2'-methylbutadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) LVIII handelt.



6.4. Darstellung von 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yl-triphenylphosphoniumbromid

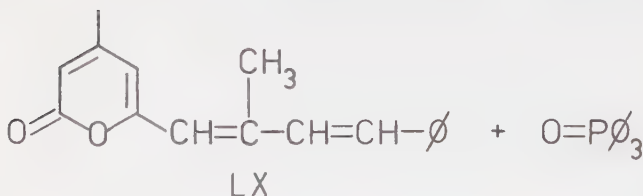
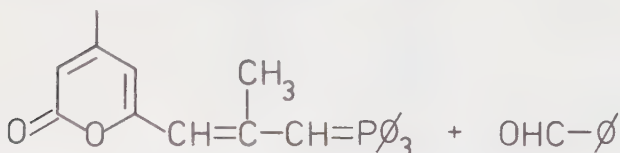
Erhitzt man 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) mit N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid unter Bestrahlung einer 500W Tageslichtlampe, so wird eine endständige Methylgruppe des Pyronderivats bromiert. Durch Umsetzung mit Triphenylphosphin in Benzol kann daraus das Phosphoniumsalz LIX hergestellt werden.



6.5. Wittigreaktionen mit 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yliden-triphenylphosphoran

6.5.1. Umsetzung mit Benzaldehyd

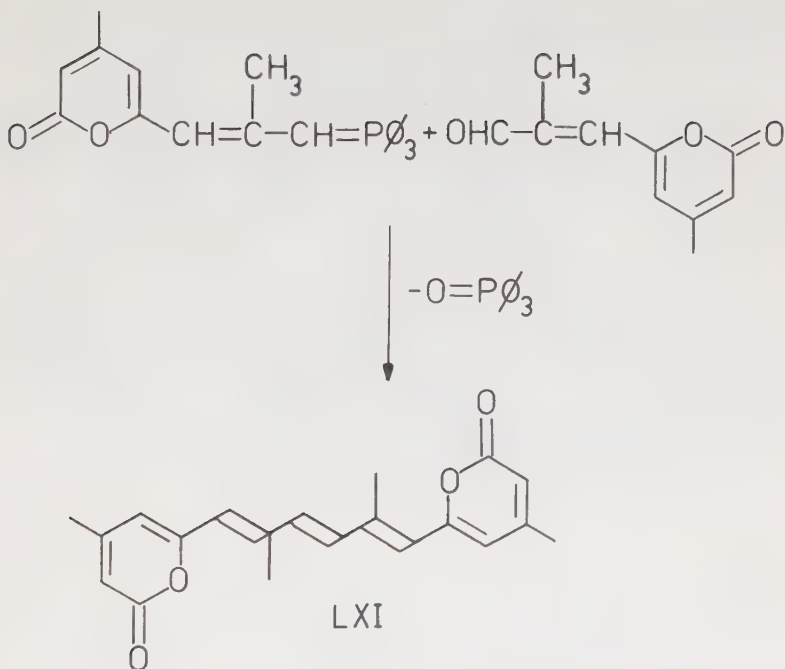
Setzt man das Pyron-triphenylphosphinalkylen das man aus LIX nach der Natriumamidmethode gewonnen hat mit Benzaldehyd in Benzol um, so kann man aus Alkohol eine gelbe, kristalline Verbindung isolieren.



Das Wittigprodukt LX stimmt in seinem Schmelzpunkt und allen spektroskopischen Daten völlig mit LIV überein, was als Strukturbeweis für das Phosphoniumsalz LIX angesehen werden kann.

6.5.2. Umsetzung mit 4-Methyl-6-[2'-formyl-pyron-1'-yl]-pyron-(2)

Erhitzt man das Pyron-triphenylphosphinalkylen das man aus LIX nach der Natriumamidmethode gewonnen hat mit dem Pyronaldehyd LIII in Benzol, so kann man aus Alkohol das rotbraune, kristalline "Dimerisierungsprodukt" LXI isolieren.



Massenspektrum: Molekularpeak 324

Pyronring 109

NMR: 4,1 bis 4,3 τ 8 olefinische Protonen
7,7 bis 7,9 τ 12 aliphatische Protonen

UV: berechnetes λ_{max} :

300nm Pyronring

90nm 3 konjug. Doppelbind.

Der gefundene Wert muß höher als 390nm liegen, da für den zweiten Pyronring

noch eine Rotverschiebung dazuaddiert werden muß.

gefundenes $\lambda_{\max}$: 404nm ($\epsilon = 34000$)

IR: Die starke Absorptionsbande bei 770 cm^{-1} deutet auf die trans Form des Wittigprodukts LXI hin.

Nachdem gezeigt war, daß die Seitenkette des 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) durch Wittigreaktion unter Verwendung von 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen1'-yl]-pyron-(2) als Aldehydkomponente beliebig verlängert werden kann, sollte nun untersucht werden, ob durch Öffnen des Pyronrings lineare Carotinoide dargestellt werden können.

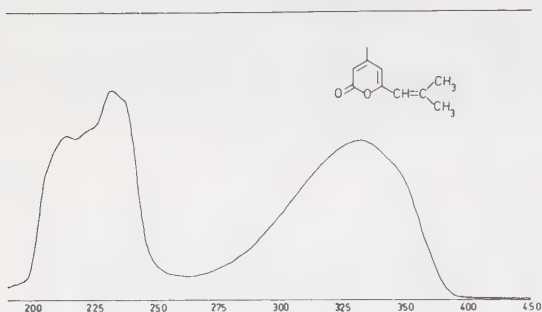
6.6. Öffnen des Pyronrings mit Natriumalkoholat

Versetzt man LII mit Natriumäthylat bei Raumtemperatur, so entsteht sofort eine tiefrote Lösung, von der das UV-Spektrum zeigt, daß es sich noch um das Ausgangspyron LII handelt. Erhitzt man am Rückfluß, so hellt sich die Farbe nach und nach auf und ein Niederschlag fällt aus. Säuert man mit alkoholischer HCl an, beobachtet man Gasentwicklung, der Niederschlag geht in Lösung und NaCl fällt aus. Beim Aufarbeiten findet man gelblich grüne Prismen mit einem Schmelzpunkt von 28° . Aus Massenspektrum (Molekularpeak 138) und NMR-Spektrum geht hervor, daß es sich dabei um Phoron handelt, das auf folgendem Weg entstanden sein dürfte:

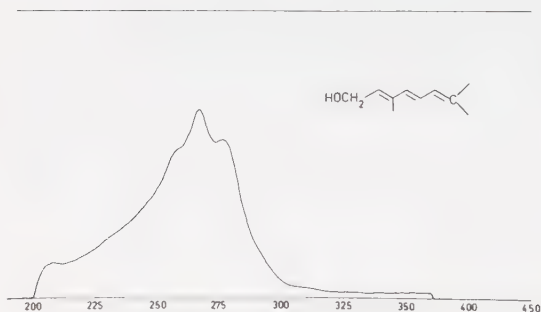
UV: λ_{max} 277nm; daraus folgt, daß der Pyronring, der ohne Seitenkette bei 300nm absorbiert nicht mehr vorhanden ist.

277nm entspricht der Absorption einer Kohlenwasserstoffkette mit 3 konjugierten Doppelbindungen.

UV-Spektrum von LII



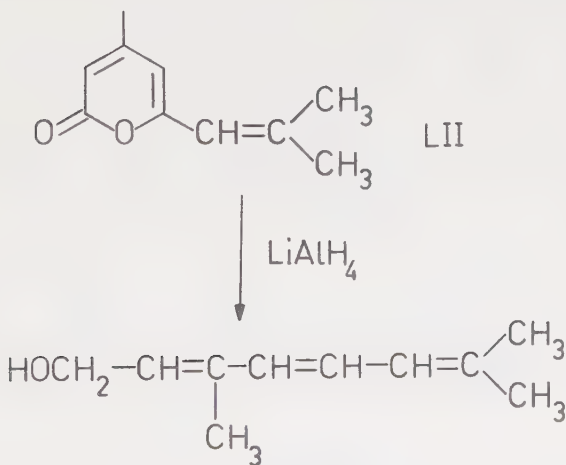
UV-Spektrum des Reduktionsprodukts



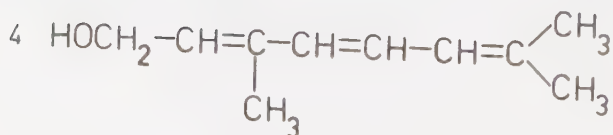
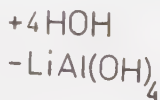
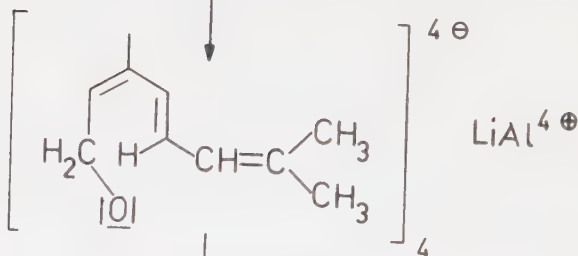
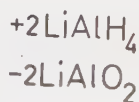
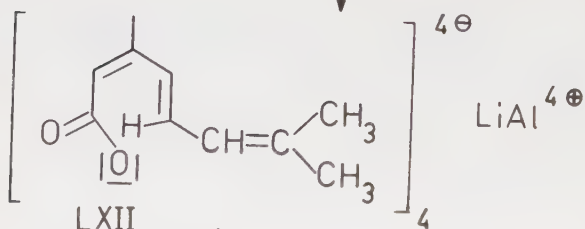
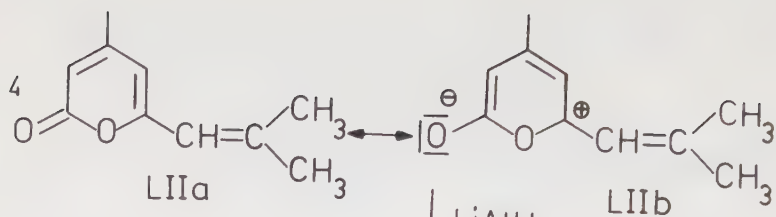
IR: OH-Bande bei 3300 cm^{-1} , "out of plane"-
Deformationsschwingung für trans-Doppel-
bindung bei 965 cm^{-1} , keine Carbonylbände.

Massenspektrum: Molekularpeak bei 152
M-H₂O bei 134

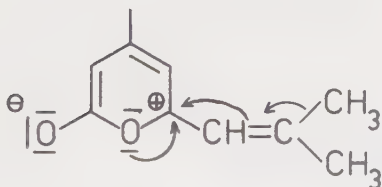
Aus den spektroskopischen Daten folgt, daß ein ungesättigter Alkohol mit 3 konjugierten, in der trans Form vorliegenden Doppelbindungen und dem Molekulargewicht 152 entstanden sein muß.



Dieser als 4,5-Dehydrogeraniol zu bezeichnende Alkohol
ist wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus entstanden:



Der Pyronring LII wird durch LiAlH_4 unter Bildung eines Carboxylatanions LXII angegriffen (57,58) und dieses durch den Überschuß an LiAlH_4 nach dem allgemeinen Schema der Carbonsäurereduktion (59) gleich zum Alkohol reduziert. Der Angriff des nucleophilen Hydridions am C-Atom 6 des Pyronrings ist durch die positive Ladung die aus der Resonanz des Pyronrings resultiert ($\text{LIIa} \longleftrightarrow \text{LIIb}$) begreiflich. Von allen mesomeren Formen die für LII angegeben werden können ist LIIb am begünstigsten, da die positive Ladung am C-Atom 6 sowohl durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff, als auch durch den Hyperkonjugationseffekt der exocyclischen Isobutylengruppe stabilisiert wird.

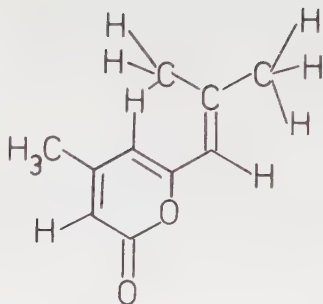


6.7.1. Cis-trans-Isomerisierung bei der Reduktion

Das Ausgangspyron LII könnte rein theoretisch in zwei isomeren Formen vorliegen:

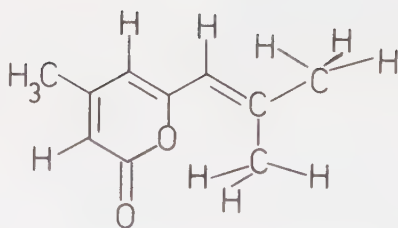
-
- (57) G.Vogel, Chem.and.Ind. 268 (1962).
 - (58) K.Jamada u. M.Ishizaka, Bull.chem.Soc. Japan 34, 1873 (1961).
 - (59) A.Mondon, Chem.Ber. 92, 1461 (1959).

cis.:



LXIII

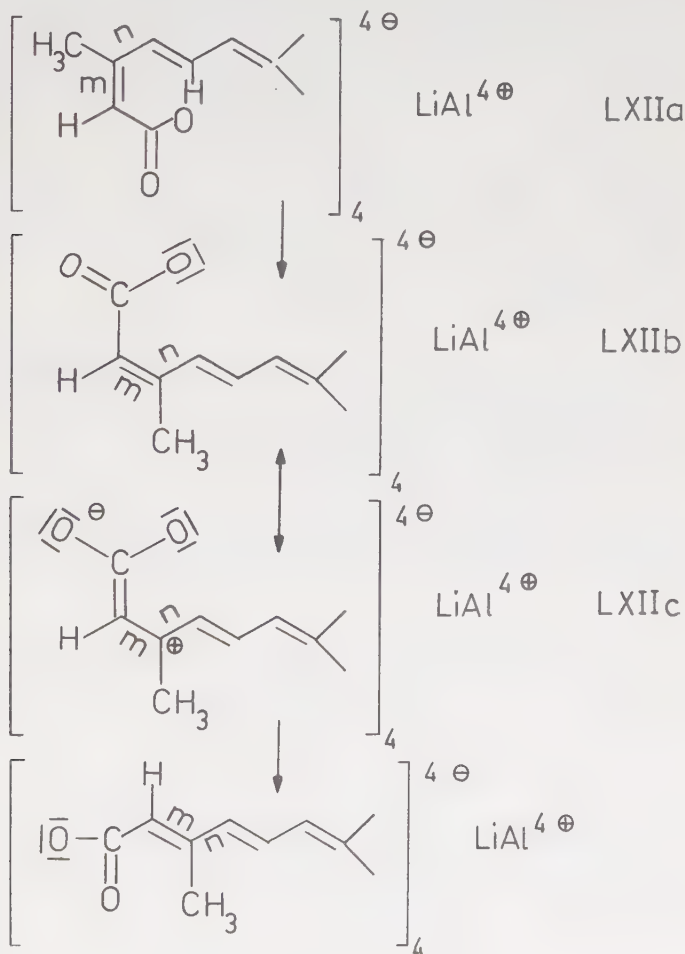
trans.:



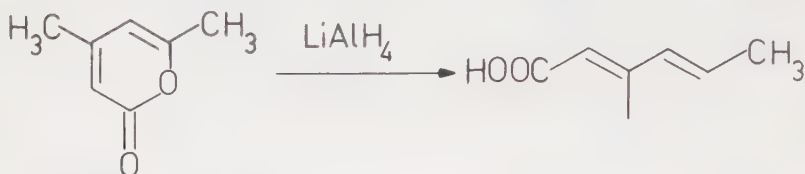
LXIV

LXIII zeigt, daß bei der cis-Form starke Wechselwirkungen zwischen einer CH_3 -Gruppe und einem H-Atom auftreten. Daher ist anzunehmen, daß das Ausgangspyron in der trans-Form LXIV vorliegt.

Läßt man auf LXIV LiAlH_4 einwirken, so entsteht zunächst das Carboxylatanion LXIIa. Um der Gruppenhäufung zwischen Sauerstoffanion und Hydridion zu begegnen, könnte es sich um die Bindung n drehen und in LXIIb übergehen:

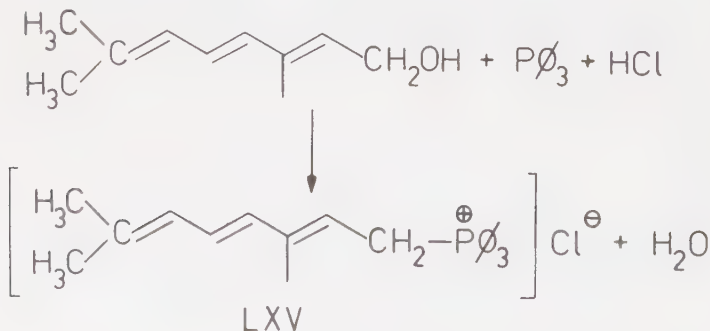


Die Isomerisierung der Doppelbindung m von der cis- in die trans-Form geschieht entweder auch schon am Carboxylatanion (über LXIIc das mit LXIIb im Gleichgewicht steht) oder erst bei der Aufarbeitung durch Säurekatalyse. Daß diese Isomerisierung überhaupt stattfindet, wird sowohl durch unser all-trans-4,5-Dehydrogeraniol und den daraus gewonnenen Verbindungen, als auch durch die Umsetzung von 4,6-Dimethyl-pyron-(2) mit LiAlH_4 zu β -Methyl-sorbinsäure (57) bewiesen.



6.8. Darstellung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumsalzes

Analog der Methode von H. Pommer und W. Sarnecki (60) Axerophyt-triphenylphosphoniumchlorid aus Vitamin A herzustellen, kann aus 4,5-Dehydrogeraniol mit Triphenylphosphin und alkoholischer HCl das Phosphoniumsalz LXV gewonnen werden:



(60) H. Pommer u. W. Sarnecki, DBP 1 068 709.

6.9. Umsetzung von 4,5-Dehydrogeranyliden-triphenylphosphoran mit Benzaldehyd

Läßt man 4,5-Dehydrogeranyliden-triphenylphosphoran das man aus LXV nach der Alkoholatmethode hergestellt hat mit Benzaldehyd reagieren, so erhält man ein aus Alkohol in feinen gelben Nadeln kristallisierendes Produkt.

Analyse: Kohlenwasserstoff

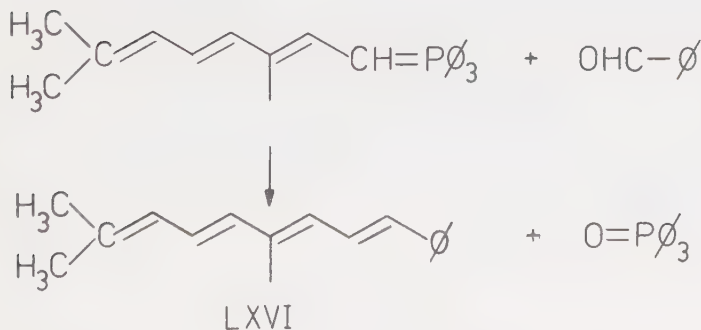
NMR: $H_{\text{aliphatisch}}:H_{\text{olefinisch+aromatisch}}=9:11$

UV: λ_{max} : 249nm entspricht einem Benzolring mit einer Seitenkette aus 4 konjugierten Doppelbindungen

Massenspektrum: Molekularpeak 224

IR: "out of plane" Deformationsschwingung für trans Doppelbindung bei 965 cm^{-1} .

Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß es sich bei der isolierten Verbindung um das all-trans-1-Phenyl-4,8-methyl-nonatetraen-(1.3.5.7) LXVI handelt.



6.10. Oxydation von 1-Phenyl-4,8-methyl-nonatetraen-
(1.3.5.7) mit SeO_2

Um zu sehen, ob auch nach der Öffnung des Pyronrings eine endständige Methylgruppe mit SeO_2 zu einer Aldehydgruppe oxydiert werden kann, wurden beide Komponenten in Dioxan/Wasser erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde eine aus Methanol in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung gefunden.

IR: Carbonylbande bei 1720 cm^{-1}

UV: λ_{max} 251nm

Massenspektrum: Molekularpeak 238

Die spektroskopischen Daten lassen sowohl eine Oxydation einer endständigen wie der mittleren Methylgruppe zu. Eine endgültige Entscheidung kann durch Umsetzung mit Benzyliden-triphenylphosphoran gefällt werden.

6.11. Umsetzung von 2,5-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-
(2.4.6.8)-al mit Benzyliden-triphenylphosphoran

Erhitzt man den Aldehyd mit Benzyliden-triphenylphosphoran, das man aus dem Phosphoniumsalz nach der Alkoholatmethode erhalten hat, so kann man aus Alkohol umkristallisierbare, gelb-orange Kristalle isolieren.

Analyse: Kohlenwasserstoff

NMR: $\text{H}_{\text{aliphatisch}}:\text{H}_{\text{olefinisch}}+\text{aromatisch} = 1:3$

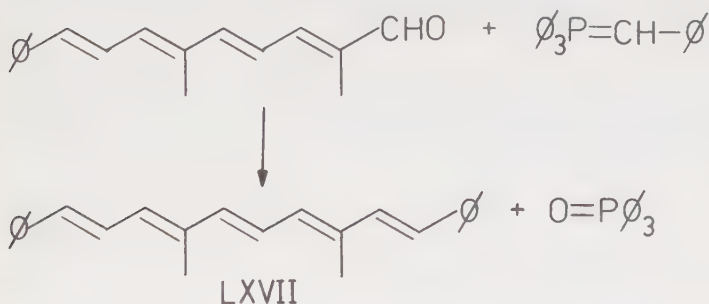
Massenspektrum: Molekularpeak 312

IR: "out of plane"-Deformationsschwingung für
trans-Doppelbindung bei 970 cm^{-1}

UV: λ_{max} 396nm

Dieser Wert schließt eine Oxydation der
mittleren Methylgruppe zur Aldehydgruppe aus,
denn es entspricht genau einer Verbindung
vom Typ $\phi-(\text{CH}=\text{CH})_5-\phi$.

Somit geht aus den spektroskopischen Daten hervor, daß es
sich bei der isolierten Verbindung um das all-trans-1.10-
Phenyl-4.8-Methyl-decapentaen-(1.3.5.7.9) LXVII handelt.



6.12. Darstellung von 1.10.-Phenyl-4,8-methyl-decapentaen-(1.3.5.7.9) auf unabhängigem Weg

LXVII sollte auch durch Reduktion von 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methylbutadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) LV mit LiAlH_4 zum Alkohol, anschließende Phosphoniumsalzbildung und durch Umsetzung des daraus erhaltenen Ylids mit Benzaldehyd darstellbar sein.

6.12.1. Reduktion von 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methyl-butadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) mit LiAlH_4

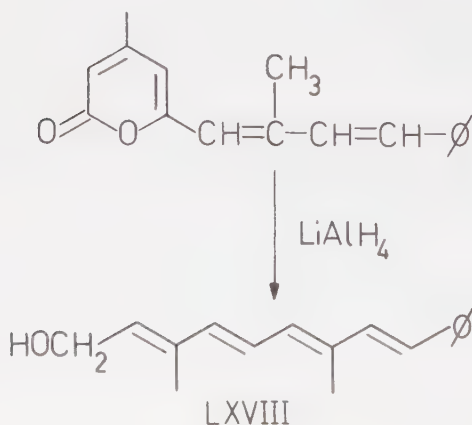
Bringt man beide Komponenten in absolutem Äther zur Reaktion, so erhält man bei der Aufarbeitung ein gelbes Öl.

IR: OH-Bande, "out of plane"-Deformations-schwingung für trans-Doppelbindung bei 970 cm^{-1} , keine Carbonylbande.

UV: λ_{max} 285nm

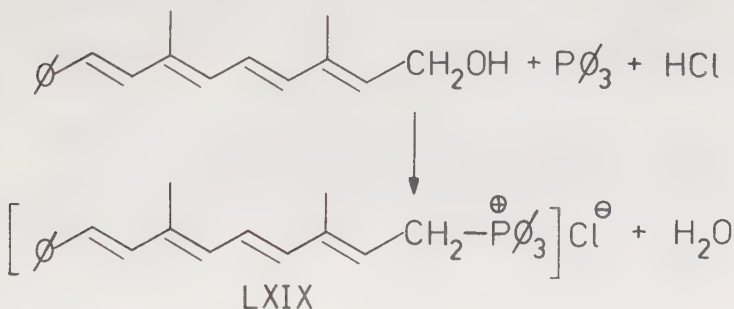
Dieser Wert besagt, daß der Pyronring, der ohne Seitenkette schon bei 300nm absorbiert, nicht mehr vorhanden ist.

Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß mit ziemlicher Sicherheit 3,7-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-ol LXVIII entstanden ist.



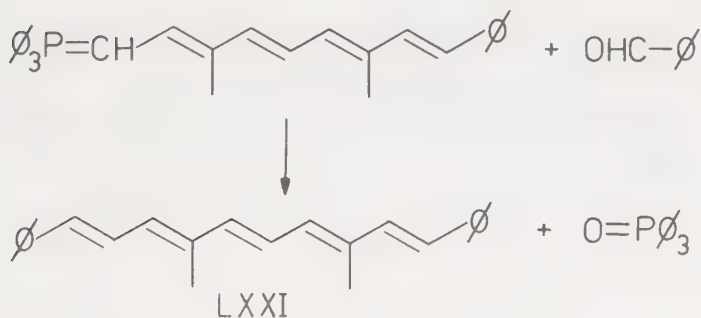
6.12.2. Darstellung des 3.7-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-
(2.4.6.8)-yl-triphenylphosphoniumchlorids

Aus LXVIII kann analog (60) mit Triphenylphosphin und alkoholischer HCl das Phosphoniumsalz LXIX hergestellt werden.



6.12.3. Umsetzung von 3.7-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-
(2.4.6.8)-yliden-triphenylphosphoran mit Benzaldehyd

Läßt man das Ylid das aus LXIX nach der Alkoholatmethode dargestellt wird mit Benzaldehyd reagieren, so kann man orange, aus Alkohol umkristallisierbare Kristalle isolieren. Die spektroskopischen Daten von LXXI stimmen völlig mit denen von LXVII überein.

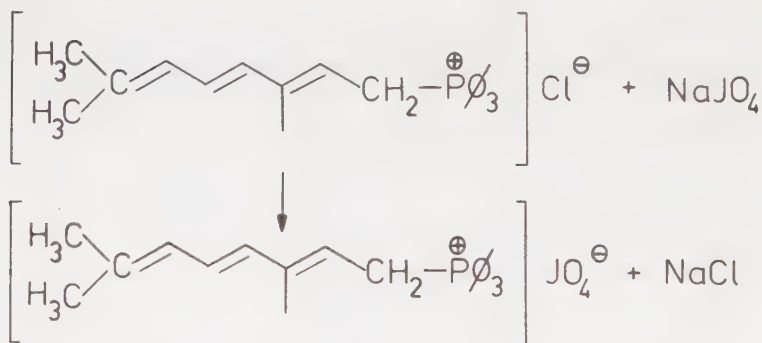


6.13. Oxydation von 4,5-Dehydrogeranylid-triphenylphosphoran mit NaJO₄

Nachdem gezeigt war, daß 4,5-Dehydrogeranylid-triphenylphosphoran im Stande ist mit Benzaldehyd eine Wittigreaktion einzugehen, sollte versucht werden das Ylid durch Oxydation mit NaJO₄ (analog 4.) zu einem C₂₀-Carotinoid zu "dimerisieren".

6.12.1. Darstellung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumperjodats

Aus einer wässrigen Lösung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumchlorids kann mit NaJO₄ das Phosphoniumperjodat gefällt werden.



6.13.2. Umsetzung des 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumperjodats mit Natriumamid

Setzt man das Phosphoniumperjodatsalz nach der Natriumamidmethode um, so kann man bei der Aufarbeitung orange, in Alkohol schwerlösliche Kristalle isolieren.

Analyse: Kohlenwasserstoff

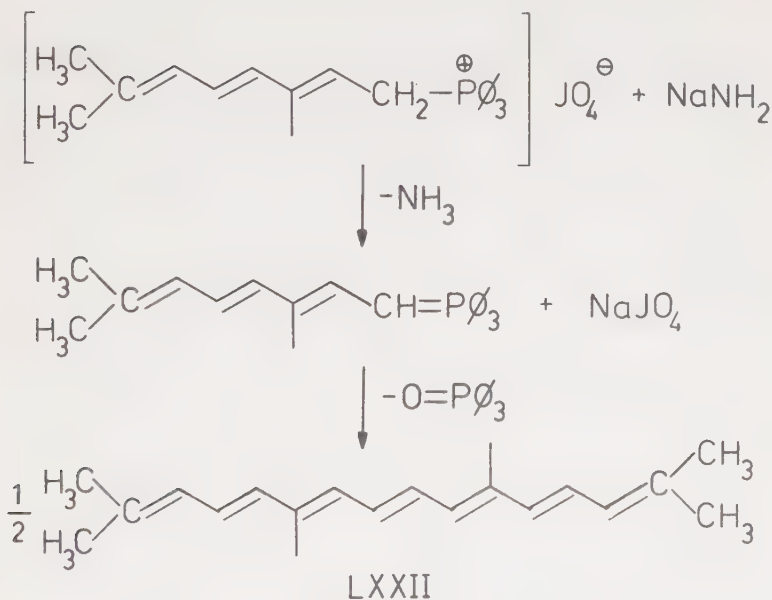
NMR: $H_{\text{aliphatisch}}:H_{\text{olefinisch}} = 9 : 5$

UV: $\lambda_{\text{max}} 420\text{nm}$ ($\epsilon = 86000$)

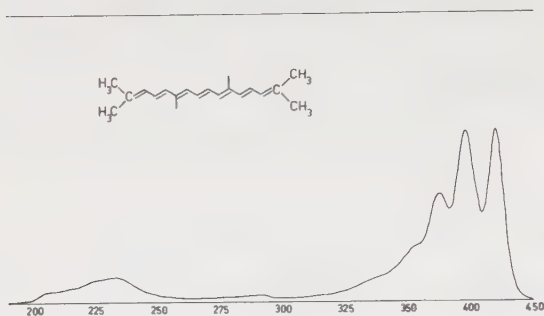
Massenspektrum: Molekularpeak 268

IR: "out of plane"-Deformationsschwingung für trans-Doppelbindung bei 965 cm^{-1} .

Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß es sich bei der isolierten Verbindung um das all-trans-2.6.11.15-Methyl-hexadecaheptaen-(2.4.6.8.10.12.14) LXXII handelt.

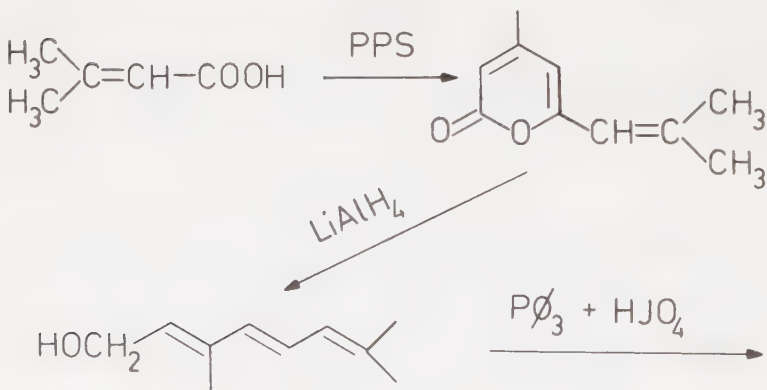


UV-Spektrum von LXXII



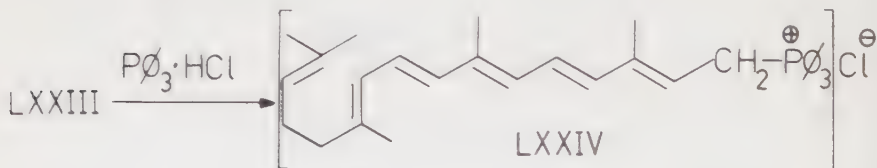
Damit ergibt sich zum Aufbau von C_{20} -Carotinoiden folgende Möglichkeit:

PPS = Poliphosphorsäure

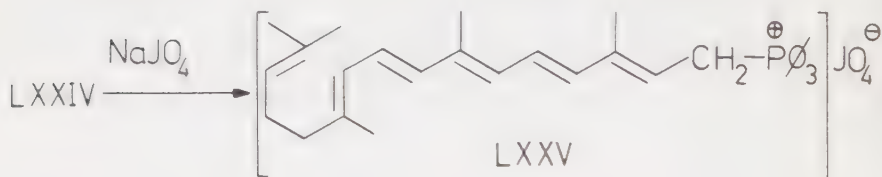


6.14.2. Darstellung des Phosphoniumperjodatsalzes aus Vitamin A₂'

Vitamin A₂' läßt sich wie Vitamin A (60) mit Triphenylphosphin und alkoholischer HCl in das Phosphoniumsalz LXXIV überführen.



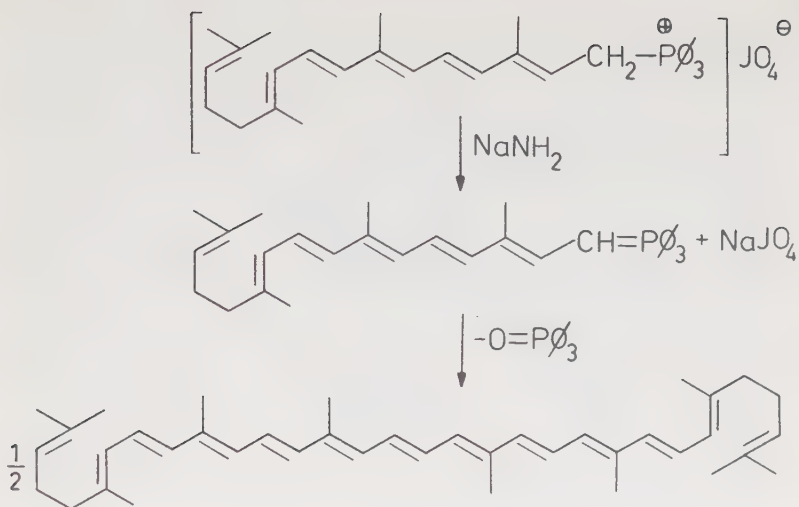
LXXIV läßt sich in Wasser lösen und mit NaJO₄ das Phosphoniumperjodatsalz fallen.



6.14.3. Umsetzung des Vitamin A₂'-phosphoniumperjodats mit NaNH₂

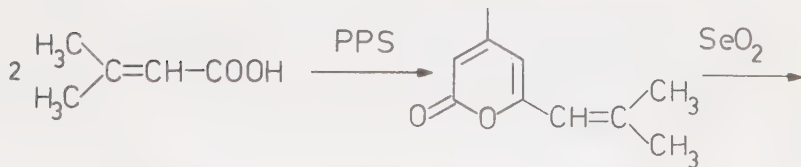
Setzt man LXXV nach der Natriumamidmethode um, so kann eine dunkelrote, aus Benzol mit Alkohol ausfällbare Verbindung isoliert werden.

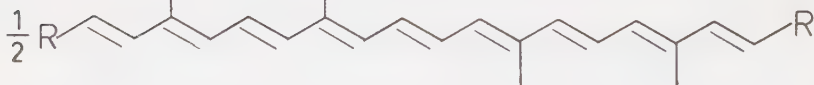
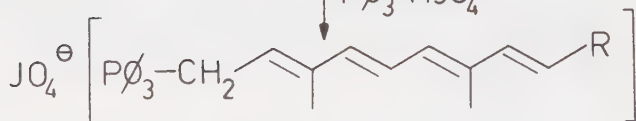
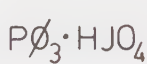
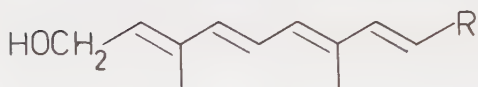
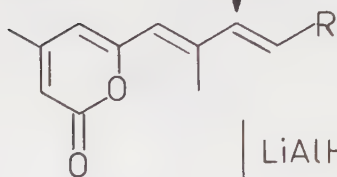
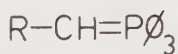
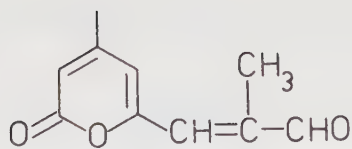
Alle spektroskopischen Daten stimmen mit einer Probe von all-trans Lycopin überein.



Damit wurde eine Methode entwickelt, mit der aus der C₅-Einheit Dimethylacrylsäure, durch Variation von R, in 6 Stufen symetrische Carotinoide mit C>24 nach folgendem Schema darstellbar sind:

PPS = Poliphosphorsäure





E. Experimenteller Teil

1. Alkoholatmethode

Das Phosphoniumsalz wird unter Stickstoffschutz in absolutem Äthanol gelöst und die Aldehydkomponente dazugegeben. Man bringt das Gemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur und tropft schnell die benötigte Menge 0,5n Natriumalkoholatlösung dazu. Nach abgelaufener Reaktionszeit wird NaCl oder NaJO₃ abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Durch Abkühlen fallen in den meisten Fällen die trans-Verbindungen aus, während die cis-Verbindungen in Lösung bleiben. Alkohol wird abgezogen, mit Benzol aufgenommen und durch Säulenchromatographie (100g Al₂O₃ Akt.II pro 1g Substanz) die deutlich fluoreszierenden oder an ihrer Eigenfarbe erkennbaren cis-Verbindungen von Triphenylphosphinoxid getrennt.

2. Natriumamidmethode

In ein evakuiertes Schlenkrohr das mit flüssiger Luft gekühlt wird, wird Ammoniak einkondensiert. Unter Stickstoffschutz gibt man die berechnete Menge Natrium und einige Körnchen Eisen-III-nitrat als Katalysator für die Natriumamidbildung hinzu. Die Lösung wird mit einem Magnetrührer gut gerührt. Nachdem die blaue Farbe des gelösten Natriums in das Grau des Amids umgeschlagen ist, gibt man das feingepulverte Phosphoniumsalz in kleinen Portionen dazu. Das Ammoniak wird über ein Quecksilberventil abgedampft, der Rückstand mit absolutem Benzol aufgenommen und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis alle Gasreste entfernt sind. Hat man ein Phosphoniumperjodatsalz umgesetzt, so wird das Benzol abgezogen, der Rückstand mit wenig warmem Alkohol aufgenommen und wie in 1. aufgearbeitet. Soll die Ylidlösung weiter umgesetzt werden, so wird die benzolische Lösung unter Stickstoff abfiltriert, der

Aldehyd zugesetzt und mehrere Stunden erhitzt. Nach dem Abziehen des Benzols wird mit wenig warmem Alkohol aufgenommen und wie in 1. aufgearbeitet.

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von α - β -Dicarbo- nylverbindungen

Zu 10m Mol NaJO_4 in 50ccm Wasser gibt man 5m Mol Acylphosphinalkylen und kocht eine Stunde unter Rückfluß. Anschließend wird ausgeäthert. Nach Trocknen der ätherischen Phase über MgSO_4 destilliert man das Lösungsmittel ab, digeriert den Rückstand mit Petroläther, saugt abgeschiedenes Triphenylphosphinoxid ab und vertreibt den Petroläther. Der Rückstand wird entweder mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt, destilliert, umkristallisiert oder chromatographiert.

4. Phenylglyoxal

Nach Vorschrift 3. aus 1.90g Triphenyl-benzoylmethylenphosphoran und 2.14g NaJO_4 . Gefällt als Bis- 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das aus wenig Nitrobenzol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2,47g = 100% d. Th.

Schmp.: 283 - 284°

Misch.-Schmp.: 283°

Lit.Schmp.: 284° (61)

(61) H.J.Bestmann u. O.Klein, Chem.Ber. 96, 2265 (1963).

5. p-Nitro-phenylglyoxal

Nach Vorschrift 3. aus 2.12g Triphenyl-p-nitrobenzoyl-methylen-phosphoran und 2.14g NaJO_4 . Gefällt als Bis-[2.4-dinitrophenyl-hydrazon], das aus wenig Nitrobenzol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 0,78g = 28% d. Th.

Schmp.: 282°

Misch.Schmp.: 281 - 282°

Lit.Schmp.: 282° (61)

6. Methylglyoxal

Nach Vorschrift 3. aus 1.59g Triphenyl-acetylmethylen-phosphoran und 2,14g NaJO_4 . Gefällt als Bis- 2.4-dinitro-phenylhydrazon , das aus Nitrobenzol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1,38g = 64% d. Th.

Schmp.: 298 - 299°

Misch.Schmp.: 298 - 299°

Lit.Schmp.: 298° (61)

7. Methyl-phenylglyoxal

1.97g Triphenyl- α -acethylbenzyliden-phosphoran und 2.14g NaJO_4 werden in 50 ccm Wasser 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Darauf treibt man das Methyl-phenylglyoxal mit Wasserdampf über, äthert das Destillat aus, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert.

<u>Ausbeute:</u>	0,39g = 53% d. Th.		
<u>Sdp.₃₀:</u>	129°		
<u>Lit.Sdp.₁₂:</u>	123° (62)		
<u>Analyse:</u>	C ₉ H ₈ O ₂ (148,2)		
	Ber.	C 72,94	H 5,44
	Gef.	C 72,50	H 5,81

8. Methyl-propylglyoxal

Nach Vorschrift 3. aus 1.80g Triphenyl-1-acetylbutyliden-phosphoran und 2.14g NaJO₄. Der Rückstand wird destilliert.

<u>Ausbeute:</u>	0,19g = 33% d. Th.		
<u>Sdp.:</u>	128°C		
<u>Lit.Sdp.:</u>	128°C (63)		
<u>Analyse:</u>	C ₆ H ₁₀ O ₂ (114,1)		
	Ber.	C 63,13	H 8,83
	Gef.	C 62,71	H 9,01

9. Benzil

Nach Vorschrift 3. aus 2.88g Triphenyl-[α -benzoyl-benzyli-den]-phosphoran und 2.14g NaJO₄. Nach Vertreiben des Äthers wird mit 30 ccm Methanol/5ccm Wasser digeriert. Das ungelöste Benzil kristallisiert man aus wenig Methanol um.

(62) J.Smedley, I.chem.Soc. (London) 95, 219 (1909).

(63) M.Filetti u. G.Pontio, I.prakt.Chem. (2) 55, 195 (1897).

Ausbeute: 0,80g = 76% d. Th.

Schmp.: 94°

Misch.Schmp.: 94°

10. Phenylglyoxylsäure-äthylester

Nach Vorschrift 3. aus 2.11g Triphenyl-[α -äthoxycarbonyl-benzyliden]-phosphoran und 2.14g NaJO₄. Der Rückstand wird destilliert.

Ausbeute: 0,89g = 100% d. Th.

Sdp.₃₀: 148 - 150°

Lit.Sdp.₃₀₋₄₀: 151 - 154° (64)

Analyse: C₁₀H₁₀O₃ (178,2)

Ber. C 67,41 H 5,66

Gef. C 67,32 H 5,51

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp.: 158°

Analyse: C₁₆H₁₄N₄O₆ (358,3)

Ber. C 53,63 H 3,93 N 15,63

Gef. C 53,52 H 3,71 N 15,46

(64) L.Claissen u. F.Morley, Ber.dtsch.chem.Ges. 11,
1596 (1878).

11. Allgemeine Methode zur Darstellung von Alkyl-triphenyl-phosphoniumperjodaten

Man gibt 10m Mol eines Alkyl-triphenyl-phosphoniumhalogenids in heißem Wasser langsam unter Rühren zu 10 - 12m Mol NaJO_4 in Wasser. Nach Abkühlen wird abgesaugt, auf Tontellern vorgetrocknet und dann bei 60° im Oelpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Perjodate zersetzen sich oft explosionsartig zwischen 100 und 200° . Auf eine Analyse wurde verzichtet. Sie zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische Bande zwischen 850 und 820 cm^{-1} . Das in Nujol aufgenommene Spektrum wird zur Erkennung etwa noch vorhandenen Wassers herangezogen. Falls notwendig können die Perjodate aus Aceton mit Äther umgefällt werden. Zur Darstellung der Perjodate vom Typ $[\text{R-CO-CH}_2\text{-P}^+(\text{O})_3]\text{JO}_4^-$ werden die entsprechenden Ylide in verdünnter Salzsäure gelöst und mit NaJO_4 gefällt.

12. 1.2-Diacetyläthylen

Nach Vorschrift 1. aus 5.10g Triphenyl-acetonyl-phosphonium-perjodat mit 25 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Da bei der Aufarbeitung die trans-Verbindung nicht ausfällt, wurde eingedampft und chromatographiert.

Ausbeute: 0,44g = 79% d. Th. trans 1.2-Diacetyl-äthylen

Schmp.: 78°

Misch.Schmp.: 78°

13. 1.2-Dibenzoyläthylen

Nach Vorschrift 1. aus 5.82g Triphenyl-phenacyl-phosphonium-

perjodat und 25 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Bei der Aufarbeitung wurden trans- und cis-Verbindungen isoliert.

Ausbeute: 0,61g = 52% d. Th. trans-Verbindung

Schmp.: 111°

Misch.Schmp.: 111°

Ausbeute: 0,21g = 18% d. Th. cis-Verbindung

Schmp.: 30°

Misch.Schmp.: 30°

14. 1.2-Bis-[p-methoxy-benzoyl]-Äthylen

Nach Vorschrift 1. aus 6,02g Triphenyl-[p-methoxy-phenacyl]-phosphoniumperjodat in 80 ccm Äthanol mit 25 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Das Diaroyläthylen ist in Alkohol so schwer löslich, daß es zusammen mit NaJO₃ ausfällt. Man saugt ab, löst die org. Substanz mit Chloroform heraus, filtriert, dampft ein und kristallisiert aus viel Äthanol um.

Ausbeute: 1,29g = 88% d. Th.

Schmp.: 169°

Lit.Schmp.: 165 - 167° (22)

Analyse: C₁₈H₁₆O₄ (296,3)

Ber. C 72,96 H 5,44

Gef. C 73,01 H 5,08

15. Fumarsäure-dimethylester

Nach Vorschrift 1. aus 5.25g Methoxy-carbonylmethyl-triphenyl-phosphoniumperjodat in 40 ccm absol. Äthanol mit 25 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Nach Abtrennung des NaJO_3 wird der Alkohol langsam über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand sublimiert.

Ausbeute: 0,30g = 83% d. Th.

Schmp.: 102°

Misch.Schmp.: 102°

16. Stilben

Nach Vorschrift 1. aus 2.72g Triphenyl-benzyl-phosphonium-perjodat und 15 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Nach Einengen auf 30 ccm läßt man 2 Std. bei 0° stehen, saugt das ausgefallene trans-Stilben ab und dampft das Filtrat ein. Die cis-Verbindung wird chromatographisch von Triphenylphosphinoxid abgetrennt und durch Kochen in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure umgelagert.

Gesamtausbeute: 0,37g = 81% trans Stilben

Schmp.: 122°

Misch.Schmp.: 121°

17. p,p'-Dimethoxy-stilben

Nach Vorschrift 1. aus 5,74g Triphenyl-[p-methoxy-benzyl]-phosphoniumperjodat in 100 ccm absol. Äthanol mit 25 ccm 0,5n Lithiumäthylatlösung. Bei der Aufarbeitung wurden trans- und cis-Verbindung isoliert.

Ausbeute: 0,72g = 60% d. Th. trans Verbindung

Schmp.: 210°

Misch.Schmp.: 210°

Lit.Schmp.: 210 - 211° (65)

Ausbeute: 0,29g = 24% cis-Verbindung

Schmp.: 31°

Misch.Schmp.: 31°

Lit.Schmp.: 31° (66)

18. 1.6-Diphenylhexatrien-(1.3.5)

Nach Vorschrift 1. aus 5.70g Triphenyl-cinnamyl-phosphonium-perjodat in 50 ccm absolutem Äthanol mit 25 ccm 0,5n Lithiumäthylatlösung. Ist das ausgefallene LiJO_3 nach Filtrieren der heißen Lösung noch gelb, so muß es mit heißem Äthanol gewaschen werden.

Ausbeute: 0,61g = 52% d. Th. all-trans-Verbindung

Schmp.: 192°

Misch.Schmp.: 192°

19. 1.1.6.6-Tetraphenylhexatrien-(1.3.5)

Nach Vorschrift 1. aus 3.23g [3.3-Diphenyl-allyl]-triphenylphosphoniumperjodat mit 13 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Auswaschen des ausgefallenen NaJO_3 mit heißem Äthanol ist wichtig.

(65) P.Pfeiffer, Liebigs Ann. 440, 279 (1924).

(66) C.Weygand u.T.Siebenmark, Ber.dtsch.chem.Ges.73, 766 (1940).

Ausbeute: 0,80g = 83% d. Th. all-trans-Verbindung

Schmp.: 185°

Misch.Schmp.: 185°

20. 1.6-Diphenyl-hexen-(3)

Nach Vorschrift 2. aus 5.70[3-Phenyl-propyl]-triphenylphosphonium-perjodat und einer Natriumamidlösung aus 50 ccm trockenem Ammoniak und 0,3g Natrium. Den Rückstand destilliert man im Kugelrohr bei 1 Torr (Badtemp. bis 120°). Das in einer gut gekühlten Kugel aufgefangene Destillat wird in einer Mikrodestillationsapparatur fraktioniert.

Ausbeute: 0,39g = 33% d. Th.

Sdp.₁: 60 - 63°

Massenspektrum: M⁺ 236

Analyse: C₁₈H₂₀ (236,4)

Ber. C 91,47 H 8,53

Gef. C 91,58 H 8,39

21. β-Carotin

Nach Vorschrift 1. aus 7.22g Axerophetyl-triphenylphosphonium-perjodat in 80 ccm absolutem Äthanol mit 25 ccm 0,5n Lithiumäthylatlösung. Nach dem Einengen des Alkohols auf 30 ccm fällt die all-trans-Verbindung aus. Durch Säulenchromatographie (50g Al₂O₃ Akt.II pro 1g Substanz mit Benzol als Lösungs- und Eluatiionsmittel) wird die central-cis-Verbindung von Triphenylphosphinoxid abge-

trennt, in 50 ccm Petroläther gelöst und durch zehnstündiges Erhitzen auf 80° in die trans-Form umgelagert. Petroläther wird abgezogen, der Rückstand mit wenig warmem Benzol aufgenommen und trans- β -Carotin mit Äthanol ausgefällt. Die Gesamtausbeute an trans- β -Carotin wurde in 10 ccm heißem Benzol aufgenommen und durch Zugabe von 40 ccm Äthanol wieder ausgefällt. Auf diese Weise erhält man reines trans- β -Carotin vom Schmelzpunkt 176 - 178°. Das Dünnschichtchromatogramm (in Benzol gelöst, auf eine Kieselgelplatte aufgetragen, Undecan-Methylenchlorid 90:10 als Laufmittel) stimmt mit autenthischem Material überein.

<u>Gesamtausbeute:</u>	940mg = 35% d. Th. all-trans- β -Carotin
<u>Schmp.:</u>	176 - 178°
<u>Lit.Schmp.:</u>	176 - 178° (20)
<u>Massenspektrum:</u>	M ⁺ 536

22. Acetophenon

Nach Vorschrift 1. werden 2.79g [1-Phenyl-Äthyl]-triphenylphosphoniumperjodat und 1,1g NaJO₄ in 50 ccm absolutem Äthanol mit 12 ccm 0,5n Lithiumäthylatlösung gekocht. Über eine kleine Kolonne wird der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat äthert man aus, vertreibt den Äther und fällt mit 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung.

<u>Ausbeute:</u>	1,32g = 88% d. Th.
<u>Schmp.:</u>	247°
<u>Misch.Schmp.:</u>	247°

23. Benzophenon

Nach Vorschrift 22. aus 3,9g Diphenylmethyl-triphenylphosphoniumperjodat und 1,1g NaJO_4 .

Ausbeute: 1,78g = 96% d. Th. an 2,4-Dinitrophenylhydrazon

Schmp.: 236°

Misch.Schmp.: 236°

24a. Methyl-triphenylphosphoniumbromidchlorid aus Methyl-triphenylphosphoniumbromid mit Chloramin T

3,58g Methyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 100 ccm 2n HCl gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2,81g Chloramin T unter ständigem Rühren versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 4,02g = 94% d. Th.

Schmp.: 121°

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{PBrCl}_2$ (428,17)

Ber. C 53,30 H 4,24

Gef. C 52,92 H 4,37

24b. Methyl-triphenylphosphoniumbromidchlorid aus Methyl-triphenylphosphoniumbromid mit Chlor

3,58g Methyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 100 ccm 2n HCl gelöst und aus einer Stahlflasche Chlor durchgeleitet. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 4,1g = 96% d. Th.

Schmp.: 121°

Misch.Schmp.: 121°

25. Chlor-metnooxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran

4,15g Carbomethoxy-methyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und unter ständigem Rühren mit 2,81g Chloramin T, in heißem Wasser gelöst, versetzt. Das Wasser wird noch heiß von dem sich absetzenden Oel getrennt und der Rückstand mit Äther versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus wenig Chloroform mit Äther umgefällt.

Ausbeute: 3,73g = 91% d. Th.

Schmp.: 172 - 173°

Lit.Schmp.: 171 - 173° (67)

Massenspektrum: M⁺ 368

NMR: m 2,1 - 2,5 Phenylprotonen
s 6,5 Methylprotonen

Analyse: C₂₁H₁₈O₂PCl (368,80)

Ber. C 68,93 H 4,92

Gef. C 68,83 H 5,13

26. 1-Chlor-acetylmethyliden-triphenylphosphoran

3,18g Acetyl-methyliden-triphenylphosphoran werden in 50 ccm Wasser und 5 ccm 2n HCl gelöst. Nach dem Erhitzen wird

unter ständigem Rühren mit einer heißen Lösung von 2,81g Chloramin T in Wasser versetzt, das sich abscheidende Öl noch heiß vom Wasser getrennt und mit Äther versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Essigester aufgenommen und mit Äther das Chlorylid ausgefällt.

<u>Ausbeute:</u>	3,2g = 86% d. Th.
<u>Schmp.:</u>	191°
<u>Lit.Schmp.:</u>	190 - 192° (67)
<u>Massenspektrum:</u>	M ⁺ 352
<u>NMR:</u>	m 2,1 - 2,5 Phenylprotonen s 7,9 Methylprotonen

27. 1-Chlor-benzoylmethyliden-triphenylphosphoran

Nach Vorschrift 26. aus 3,80g Benzoylmethyliden-triphenylphosphoran und 2,81g Chloramin T.

<u>Ausbeute:</u>	3g = 73% d. Th.
<u>Schmp.:</u>	154°
<u>Lit.Schmp.:</u>	154 - 156° (67)
<u>Massenspektrum:</u>	M ⁺ 414
<u>NMR:</u>	m 2,1 - 2,7 Phenylprotonen

28. 1-Chlor-carboäthoxymethyliden-triphenylphosphoran

Nach Vorschrift 26. aus 3,48g Carboäthoxymethyliden-triphenylphosphoran und 2,81g Chloramin T.

Ausbeute: 2,72g = 71% d. Th.

Schmp.: 176°

Massenspektrum: M⁺ 382

NMR:

m	2,1 - 2,6	Phenylprotonen
qu	6,0	CH ₂ -Protonen
t	8,9	CH ₃ -Protonen

29. 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methylbutadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) nach der Alkoholatmethode

38,8g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und 17,8g 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) werden in 200 ccm absolutes Äthanol erwärmt, bis sich alles gelöst hat. Dann gibt man unter Stickstoffschutz 220 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung dazu und erhitzt 6 Std. am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird NaCl abfiltriert, die äthanolische Lösung auf 100 ccm eingengt und bei -20° stengelassen.

Ausbeute: 14,4g = 57% d. Th.

Schmp.: 98°

Analyse: C₁₇H₁₆O₂ (252,32)

Ber. C 80,97 H 6,39

Gef. C 81,21 H 6,24

UV: λ_{max} 380nm (ε = 32000)

Massenspektrum: M⁺ = 252

30. 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methylbutadien-(1.3)-yl] -
pyron-(2) nach der Natriumamidmethode

Zum Natriumamid (aus 300 ccm flüssigem NH_3 und 3g Natrium nach 2. hergestellt) gibt man 40g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird mit 200 ccm absolutem Benzol 1 Stunde ausgekocht und unter Stickstoff filtriert. Zu der roten Ylidlösung gibt man 17,8g Aldehyd und erhitzt 12 Stunden auf 60° . Nach dem Erkalten wird Benzol abgezogen, der Rückstand mit 80 ccm heißem Äthanol aufgenommen und bei -20° stehengelassen.

Ausbeute: 15,1g = 60% d. Th.

Alle spektroskopischen Daten sowie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt stimmen mit denen aus 29. völlig überein.

31. 4-Methyl-6-[4'-(2" 3" 6"-trimethyl-phenyl)-2'-methyl-
butadien-(1.3)-yl] -pyron-(2)

1,2g 2.3.6-Trimethylbenzyl-triphenylphosphoniumbromid (68) werden mit 0,5g 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) in 40 ccm absolutem Äthanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 6 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung versetzt. Nach 4 Std. Erhitzen am Rückfluß wurde abfiltriert, die äthanolische Lösung auf 12 ccm eingengt, mit 8 ccm Wasser versetzt und bei -15° stehengelassen.

Ausbeute: 310mg = 40% d. Th.

Schmp.: 96 - 97°

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (294,40)

Ber. C 81,59 H 7,53

Gef. C 81,77 H 7,23

(68) R.D.G.Cooper, I.B.Davis u. B.C.L.Weedon, Journ.of.chem. Soc. 5640 (1963).

UV: $\lambda_{\max}$ 380nm ($\epsilon = 30000$)

Massenspektrum: M^+ 294

32. 4-Methyl-6-[2'-6'-10'-methyl-undecatetraen-(1.3.5.9)-yl]-pyron-(2)

9,58g Geranyl-triphenylphosphoniumbromid (69) werden nach Versuch 2. mit Natriumamid (150 ccm NH_3 , 600mg Natrium) umgesetzt. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird mit 150 ccm absolutem Benzol aufgenommen, 1 Stunde ausgekocht und unter Stickstoff filtriert. Man versetzt mit 3,56g 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) und erhitzt 2 Tage am Rückfluß. Nachdem das Benzol abgezogen ist nimmt man den Rückstand mit 50 ccm Äther auf und läßt die Hauptmenge Triphenylphosphinoxid in der Tiefkühltruhe auskristallisieren. Nach dem Abfiltrieren wird der Äther abgezogen und an Al_2O_3 Akt.0 mit Äther chromatographiert. Die gelbe Zone, die schneller als Triphenylphosphinoxid läuft, wird auffangen und der Äther entfernt.

Ausbeute: 3,3g = 55% d. Th.

Sdp._{0,2}: 166°

UV: $\lambda_{\max} = 386\text{nm}$ ($\epsilon = 29000$)

Massenspektrum: M^+ 298

33. 4-Methyl-6-[4'-carbomethoxy-2'-methyl-butadien-(1.3)-yl]-pyron-(2)

10,02g Carbomethoxy-methyliden-triphenylphosphoran werden mit 5,34g 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) in

100 ccm Benzol 24 Std. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Wittigprodukt aus und kann durch Umkristallisieren aus Benzol mit etwas Aktivkohle in hellgelben Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 6,72g = 96% d. Th.

Schmp.: 146°

Analyse: C₁₃H₁₄O₄ (234,25)

Ber. C 66,65 H 6,02

Gef. C 66,94 H 5,69

UV: $\lambda_{\max}$ 358nm (ϵ = 22000)

Massenspektrum: M⁺ 234

34. 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yl-triphenylphosphoniumbromid

9,84g 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) werden mit 10,7g N-Bromsuccinimid in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff, in Gegenwart einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid 7 Std. unter Bestrahlung einer 500W Tageslichtlampe, am Rückfluß gekocht. Nachdem abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen ist wird mit 300 ccm absolutem Benzol aufgenommen und die Lösung 1 Std. mit 15,7g Triphenylphosphin am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Phosphoniumsalz zur Entfernung des Triphenylphosphin noch einmal mit 300 ccm Benzol ausgekocht.

Ausbeute: 22,5g = 75,4% d. Th.

Schmp.: 225°

Analyse: $C_{28}H_{26}O_2PBr$ (505,42)

Ber. C 66,54 H 5,19

Gef. C 66,02 H 5,21

35. 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methylbutadien-(1.3)-yl]-pyron-(2) aus 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yliden-triphenylphosphoran und Benzaldehyd

10,1g 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yl-triphenylphosphoniumbromid werden nach 2. mit Natriumamid (150 ccm NH_3 , 600mg Natrium) umgesetzt. Die rote Ylidlösung wird unter Stickstoffschutz filtriert und mit 2,12g Benzaldehyd 24 Std. bei 60° gerührt. Benzol wird abgezogen, man nimmt den Rückstand mit 20 ccm Äthanol auf und läßt das Wittigprodukt bei -15° auskristallisieren.

Ausbeute: 1,8g = 36% d. Th.

Alle spektroskopischen Eigenschaften sowie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt stimmen mit denen aus 29. völlig überein.

36. 1.6-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2.4-methyl-hexatrien-(1.3.5) nach der Alkoholatmethode

15,2g 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yl-triphenylphosphoniumbromid werden mit 5,34g 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) in 100 ccm absolutem Äthanol gelöst und unter Stickstoffschutz mit 60 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung versetzt. Man erhitzt 12 Std. am Rückfluß, filtriert NaBr ab, engt auf 30 ccm ein und läßt bei -15° stehen.

Ausbeute: 3,6g = 37% d. Th.

Schmp.: 245°
Analyse: C₂₀H₂₀O₄ (324,38)
Ber. C 74,05 H 6,22
Gef. C 73,87 H 6,32
UV: λ_{max} 404nm (ε = 34000)
Massenspektrum: M⁺ 324

37. 1.6-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2.4-methyl-hexatrien-
(1.3.5) nach der Natriumamidmethode

15,2g 3-[4'-Methyl-pyron-(2)-yl]-2-methyl-propen-(2)-yl-triphenylphosphoniumbromid werden nach 2. mit Natriumamid (150 ccm NH₃, 900mg Natrium) umgesetzt. Die rote Ylidlösung wird unter Stickstoffschutz abfiltriert, mit 5,34g 4-Methyl-6-[2'-formyl-propen-1'-yl]-pyron-(2) versetzt und 12 Std. am Rückfluß erhitzt. Man zieht das Benzol ab, nimmt den Rückstand mit 30 ccm Äthanol auf und läßt das Wittigprodukt bei -15° auskristallisieren.

Ausbeute: 4,2g = 43% d. Th.

Schmp.: 245°

Misch.Schmp.: 245°

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit denen von 34. völlig überein.

38. Umsetzung von 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) mit
NaOC₂H₅

4,92g Pyron werden in 50 ccm absolutem Äthanol gelöst und 0,7g Natrium dazugegeben. Die sofort entstehende rote

Lösung wird 12 Std. am Rückfluß gekocht und mit 10 ccm 4n alkoholische HCl versetzt. NaCl wird abfiltriert, Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. In der Tiefkühltruhe kristallisiert Phoron in gelblich-grünen Kristallen aus.

Ausbeute: 3,31g = 80% d. Th.

Schmp.: 28°

Lit.Schmp.: 28° (70)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit autenthischem Material überein.

39. Umsetzung von 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) mit
LiAlH₄

4,92g Pyron werden portionsweise zu einem Gemisch aus 200 ccm absolutem Äther mit 1,71g LiAlH₄ gegeben. Nachdem alles Pyron bei Raumtemperatur zugegeben ist wird mit Wasser zersetzt, mit verd. H₂SO₄ LiAl(OH)₄ in Lösung gebracht, die ätherische Phase abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird der Rückstand destilliert.

Sdp._{0,01}: 74°

Ausbeute: 3,9g = 85% d. Th. 4,5-Dehydrogeraniol

Analyse: C₁₀H₁₆O (152,24)

Ber. C 78,83 H 10,60

Gef. C 78,75 H 10,80

(70) A.Baeyer, Liebigs Ann. 140, 302 (1866).

UV: $\lambda_{\max}$ 277nm ($\epsilon = 22000$)

Massenspektrum: M^+ 152

40. 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumchlorid

3,04g 4,5-Dehydrogeraniol werden in 80 ccm absolutem Äthanol gelöst und mit 5,24g Triphenylphosphin versetzt. Nach dreistündigem Rühren werden 6 ccm 4n alkoholische HCl unter Stickstoffschutz zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Man arbeitet ohne Isolierung des Phosphoniumsalzes weiter.

41. 1-Phenyl-4.8-methyl-nonatetraen-(1.3.5.7)

Die alkoholische Lösung aus 40. wird mit 2,12g Benzaldehyd und anschließend mit 30 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung versetzt. Nach 12-stündigem Erhitzen am Rückfluß wird NaCl abfiltriert, auf 40 ccm eingeengt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt.

Schmp.: 103 - 104°

Ausbeute: 1,99g = 44% d. Th.

Analyse: $C_{17}H_{20}$ (224,35)

Ber. C 91,01 H 8,99

Gef. C 90,50 H 8,69

UV: $\lambda_{\max}$ 249nm ($\epsilon = 41000$)

Massenspektrum: M^+ 224

42. 1.10-Phenyl-4,8-methyl-decapentaen-(1.3.5.7.9)

4,48g 1-Phenyl-4.8-methyl-nonatetraen-(1.3.5.7) werden mit 3g SeO_2 in 30 ccm Dioxan mit 1,2 ccm Wasser 10 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Selen wird abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit Chloroform ausgeschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet, abgezogen und der Rückstand mit 80 ccm absolutem Äthanol aufgenommen. Zu der äthanolischen Lösung gibt man 3,88g Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid und versetzt unter Stickstoffschutz mit 25 ccm 0,5n Natriumäthylatlösung. Nachdem man 12 Std. am Rückfluß erhitzt hat wird NaCl abfiltriert, auf 30 ccm eingeengt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt.

Ausbeute: 1,12g = 38% d. Th. bezogen auf eingesetztes Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid

Schmp.: 243°

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ (312,45)

Ber. C 92,26 H 7,74

Gef. C 92,12 H 7,87

UV: λ_{max} 396nm ($\epsilon = 52000$)

Massenspektrum: M^+ 312

43. 3.7-Methyl-9-Phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-ol

7,56g 4-Methyl-6-[4'-phenyl-2'-methylbutadien-(1.3)-yl] -pyron-(2) werden bei Raumtemperatur portionsweise zu 1,71g LiAlH_4 in 200 ccm absolutem Äther gegeben. Anschließend wird sofort mit Wasser zersetzt, mit $2\text{nH}_2\text{SO}_4$ das ausgefallene $\text{LiAl}(\text{OH})_4$ gelöst, die ätherische Schicht

abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Äther wird entfernt und in 100 ccm absolutem Äthanol aufgenommen.

Massenspektrum: M^+ 240

44. 3,7-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-yl-tri-phenyl-phosphoniumchlorid

Die alkoholische Lösung aus 43 wird mit 6,5g Triphenylphosphin versetzt. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 7 ccm 4n alkoholische HCl zugegeben und über Nacht stehengelassen.

45. 1.10-Phenyl-4,8-methyl-decapentaen-(1.3.5.7.9) aus 3,7-Methyl-9-phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-yliden-triphenylphosphoran und Benzaldehyd

Die alkoholische Lösung aus 44 wird mit 2,12g Benzaldehyd versetzt und 50 ccm 0,5n NaOC_2H_5 zugegeben. Nach 10 Std. Erhitzen am Rückfluß wird NaCl abfiltriert, auf 40 ccm eingeeengt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt.

Ausbeute: 2,46g = 40% d. Th. bezogen auf eingesetzten Benzaldehyd

Schmp.: 243°

Misch.Schmp.: 243°

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit den bei 42. gefundenen völlig überein.

46. 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumperjodat

Man löst das nach 40. dargestellte 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumchlorid in Wasser und fällt mit wässriger NaJO_4 -Lösung unter ständigem Rühren das Phosphoniumperjodat. Nach dem Abfiltrieren wird das Salz auf Tontellern abgepresst und über Phosphorpentoxid im Hochvakuum so lange getrocknet, bis im Nujolspektrum keine OH-Bande mehr zu erkennen ist.

47. 2.6.11.15-Methyl-hexadecaheptaen-(2.4.6.8.10.12.14)

11,76g 4,5-Dehydrogeranyl-triphenylphosphoniumperjodat (nach 46. hergestellt) werden mit Natriumamid (150 ccm NH_3 , 600mg Natrium) nach Versuch 2. umgesetzt. Nach dem Abdampfen des NH_3 wird mit 150 ccm absolutem Benzol aufgenommen und 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abfiltriert, die Lösung auf 20 ccm eingengt und mit 60 ccm Äthanol 2,6,11,15-Methyl-hexadecaheptaen-(2,4,6,8,10,12,14) ausgefällt.

Ausbeute: 0,91g = 34% d. Th.

Schmp.: 164°

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ (268,44)

Ber. C 89,49 H 10,51

Gef. C 89,77 H 10,15

UV: λ_{max} 420nm (ϵ = 86000)

Massenspektrum: M^+ 268

48. Vitamin A₂'

8,58g 4-Methyl-6-[2', 6', 10'-methyl-undecatetraen-(1,3,5,9)-yl]-pyron-(2) (nach 32. hergestellt) werden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und zu 1,71g LiAlH₄ in 200 ccm absolutem Äther bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird mit Wasser zersetzt, mit 2nH₂SO₄ das ausgefallene LiAl(OH)₄ gelöst, die ätherische Schicht abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Äther entfernt.

49. Triphenylphosphoniumperjodat aus Vitamin A₂'

Der nach 48. erhaltene Rückstand wird mit 100 ccm absolutem Äthanol aufgenommen und mit 6,55g Triphenylphosphin versetzt. Nach 2 Std. Rühren gibt man 7 ccm 4n alkoholische HCl zu und läßt über Nacht stehen. Der Alkohol wird abgezogen, der Rückstand in 200 ccm dest. Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren mit wässriger NaJO₄-Lösung das Phosphoniumperjodatsalz gefällt. Nachdem auf Tontellern abgepresst wurde wird über P₂O₅ im Hochvakuum bei Raumtemperatur so lange getrocknet, bis im Nujolspektrum keine OH-Bande mehr zu sehen ist.

50. Lycopin

14,44g nach 49. gewonnenes Phosphoniumperjodat werden mit Natriumamid (200 ccm NH₃, 600mg Natrium) nach Versuch 2 umgesetzt. Nach dem Abdampfen des NH₃ wird mit 150 ccm absolutem Benzol aufgenommen und 12 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird die benzolische Lösung auf 20 ccm eingeeengt und mit 60 ccm Alkohol all-trans-Lycopin ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird das

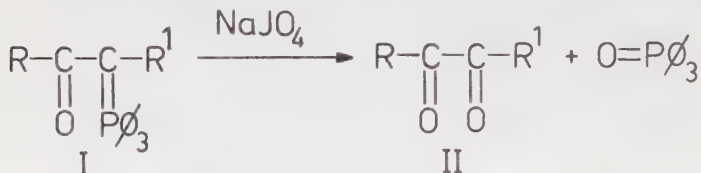
Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit 50 ccm Äther versetzt und in der Tiefkühltruhe die Hauptmenge an $O=P\phi_3$ ausgefällt. Das Filtrat wird auf 10 ccm eingeengt und an Al_2O_3 mit Äther chromatographiert. Die rote Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel entfernt, mit 50 ccm Petroläther aufgenommen und 10 Std. am Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten fallen rote Kristalle von all-trans-Lycopin aus.

Gesamtausbeute: 482mg = 9% d. Th. all-trans-Lycopin bezogen auf eingesetztes Triphenylphosphoniumperjodatsalz

Alle spektroskopischen Daten sowie der Schmelzpunkt stimmen mit denen von autenthischem Material völlig überein.

F. Zusammenfassung

Oxydiert man Triphenylphosphinalkylene der Struktur I mit wässriger Natriumperjodatlösung bei 100°, so entstehen α,β-Dicarbonylverbindungen II und TPPO.



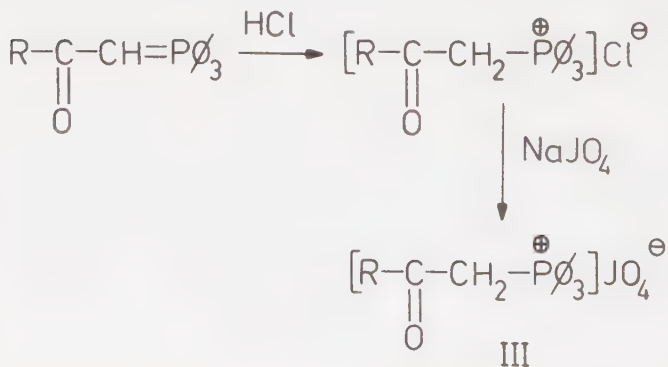
Durch Variation der Reste R und R' werden neue Synthesemöglichkeiten eröffnet für:

α-Ketoaldehyde (R¹=H, R=Alkyl oder Aryl),

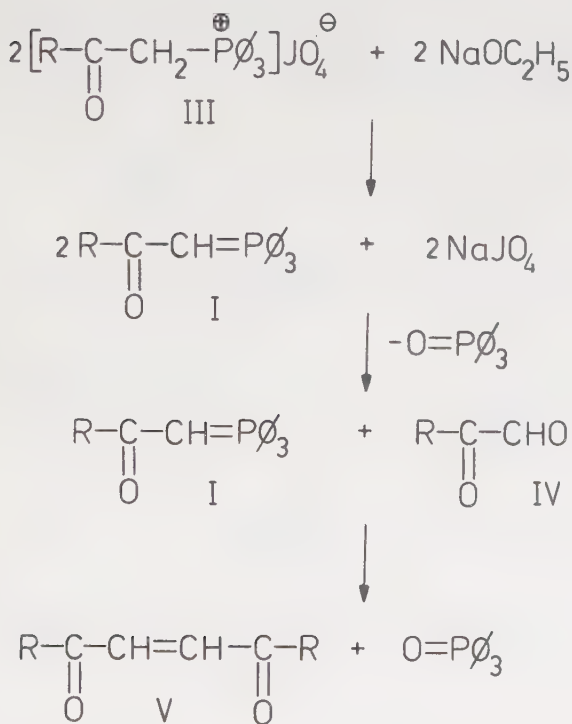
α-β-Diketone (R¹=R=Alkyl oder Aryl) und

α-Ketosäureester (R¹=Alkyl oder Aryl, R=OR²)

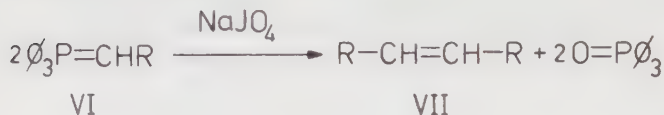
Weiter ist es möglich aus Phosphinalkylene der Struktur I (R¹=H) über das Chlorid mit Perjodat die entsprechenden Triphenylphosphoniumperjodate III herzustellen.



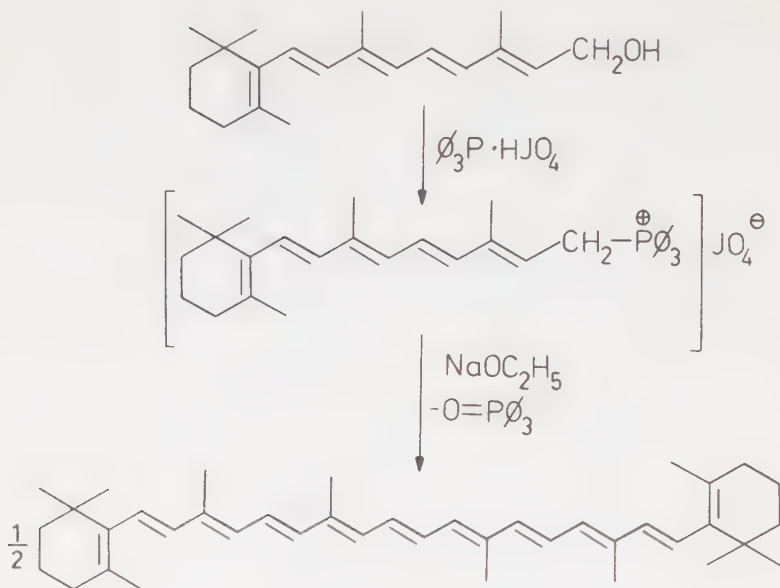
Setzt man daraus mittels einer Base das Phosphinalkylen I ($R^1=H$) wieder in Freiheit, so entsteht die äquivalente Menge Perjodat, das die Hälfte von I zum Aldehyd IV und Triphenylphosphinoxid oxydiert. IV reagiert mit dem restlichen Phosphinalkylen in einer Wittigreaktion zu Diacyläthylenen V und Triphenylphosphinoxid.



Werden Triphenylphosphinalkylene der allgemeinen Struktur VI mit NaJO_4 oxydiert, so erhält man Olefine VII und Triphenylphosphinoxid.

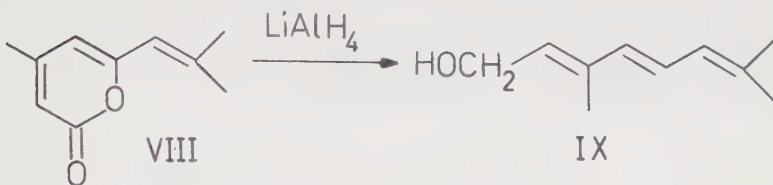


Diese Olefinbildung eignet sich insbesondere zur Synthese von Polyenen. So gelang u.a. aus Vitamin A, β -Carotin auf folgendem Weg darzustellen:

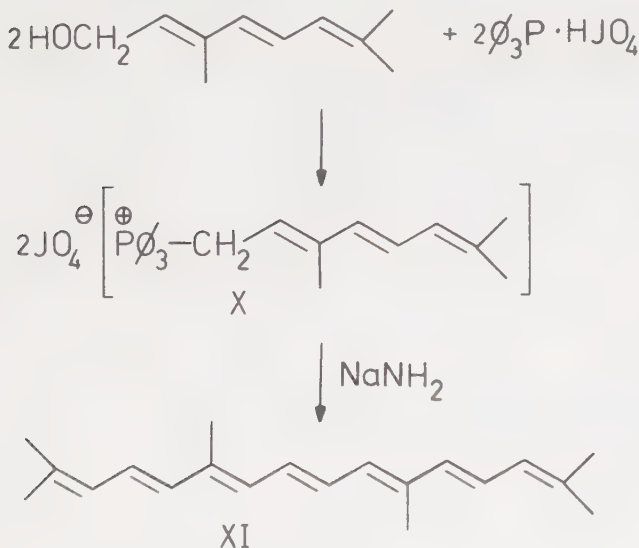


Ferner wird eine neue Synthesemöglichkeit für Carotinoide aus C_{10} -Pyronderivaten beschrieben.

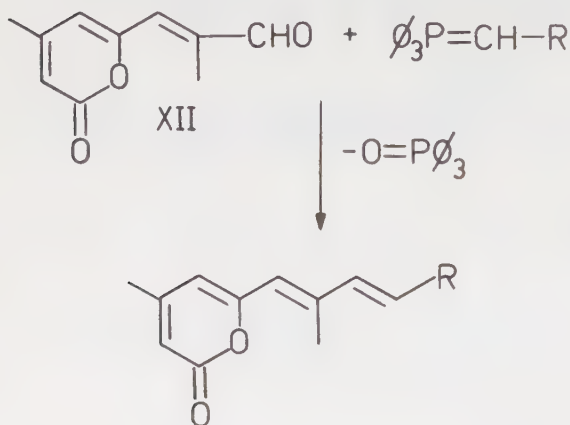
Durch Reduktion von 4-Methyl-6-isobutenyl-pyron-(2) VIII erhält man einen carotinoiden Alkohol, der folgerichtig als 4,5-Dehydrogeraniol (IX) bezeichnet werden muß.



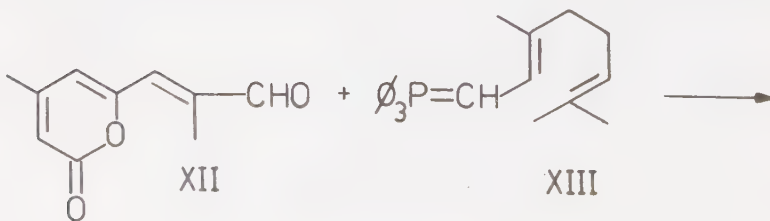
4,5-Dehydrogeraniol wird über das Phosphoniumperjodatsalz X zu einem C_{20} -Carotinoid (XI) "dimerisiert".

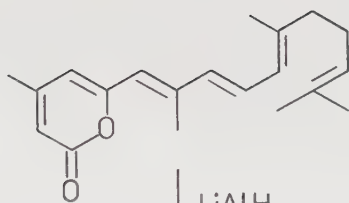


Um zu höherkettigen Carotinoiden zu gelangen wurde die Seitenkette des Pyrons, ausgehend vom Aldehyd XII durch Wittigreaktion, beliebig verlängert.

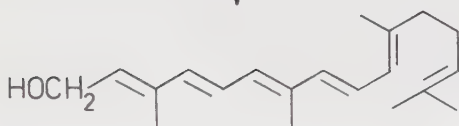


z.B. wurde XII mit Geranyliden-triphenylphosphoran XIII umgesetzt, das Wittigprodukt XIV mit LiAlH_4 zu Vitamin A_2 reduziert und dieses über das daraus gewonnene Phosphoniumperjodat nach folgendem Schema zu Lycopin "dimerisiert".

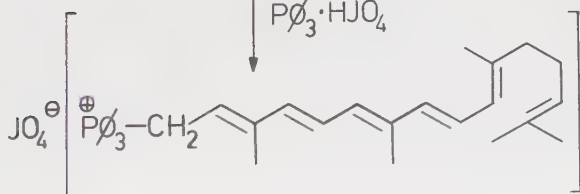




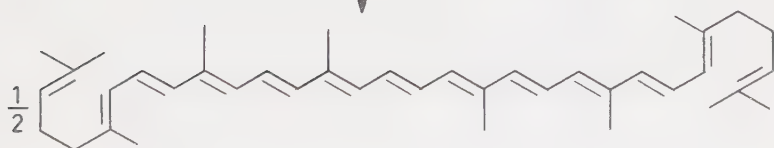
LiAlH_4



$\text{P}\phi_3 \cdot \text{HJO}_4$



NaNH_2



$\frac{1}{2}$

L e b e n s l a u f

Geboren wurde ich am 8.7.1941 in Schroda/Wrthg. als Sohn des Facharztes Dr. med. Ralf Armsen und seiner Ehefrau Velta, geb. v. Dellingshausen. Nach der Flucht besuchte ich von 1947 bis 1952 die Volks- und von 1952 bis 1958 die Oberrealschule in Forchheim. 1958 wechselte ich an die Ohm-Oberrealschule nach Erlangen, wo ich im Juli 1961 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1961/62 begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg das Studium der Chemie. Im Dezember 1964 legte ich dort das Diplomchemiker-Vorexamen und im Dezember 1966 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Vom Dezember 1966 bis November 1967 führte ich unter Anleitung von Professor Dr. H. J. Bestmann die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
